



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Síntese e caracterização de rutenato de bário

Angélica Belchior Vital

Orientador: Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza

Janeiro/2015

Natal/RN

Angélica Belchior Vital

Síntese e caracterização de rutenato de bário

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito necessário para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza.

Janeiro/2015

Natal/RN

Catálogo da Publicação na Fonte.

UFRN / CT / DEQ

Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolás Sólino".

Vital, Angélica Belchior.

Síntese e caracterização de rutenato de bário / Angélica Belchior Vital. - Natal, 2015.

67 f.: il

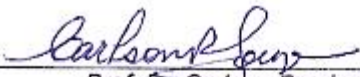
Orientador: Carlson Pereira de Souza.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

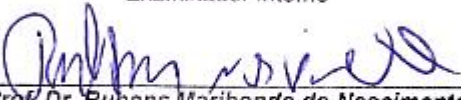
1. Cerâmica - Dissertação. 2. Gases - Dissertação. 3. Catálise - Dissertação. 4. Rutênio - Dissertação. I. Souza, Carlson Pereira de. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BSEQ


CDU 666.3/.7 (043.3)



Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza
Examinador Interno



Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento
Examinador Interno



Prof. Dr. Francisco Wendell Bezerra Lopes
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Dedico esta conquista à minha mãe Ângela
Maria.

AGRADECIMENTOS

A conquista desse trabalho deve-se com certeza a várias pessoas que direta ou indiretamente me apoiaram nesta caminhada.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza pela orientação e amizade, por me dar a oportunidade de realização deste trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida, pelos recursos financeiros para aquisição de reagentes e análises.

Gostaria de agradecer aos professores do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pelo conhecimento transmitido e em especial aos professores Antônio Eduardo Martinelli, Sibeles Berenice Castella Pergher, Rubens Maribondo do Nascimento e José Humberto de Araújo.

Agradeço aos professores João Bosco Lucena de Oliveira e André Luis Lopes-Moriyama na ocasião do meu exame de qualificação, e aos professores Rubens Maribondo do Nascimento e Francisco Wendell Bezerra Lopes no exame de defesa, agradeço por aceitaram avaliar este trabalho e também pelas suas sugestões.

Agradeço aos servidores do PPGCEM em especial ao Roberto, Hudson, Carla, Igor e Ismael pelos serviços prestados.

Agradeço ao Hélio Takashi por todo o incentivo e apoio, por se portar com muita serenidade e amor.

Agradeço aos amigos que o PPGCEM me trouxe, em especial ao Armando Monte, à Emanoela Mattos e à Ediana Rebitski.

Ao laboratório de materiais nanoestruturados e reatores catalíticos – LAMNRC, em especial ao Cleonilson Mafra e Maxwell Lobato pelo apoio.

Aos demais familiares, colegas, companheiros de trabalho e conhecidos, que contribuíram para esta formação que se torna mais uma vitória em minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer

RESUMO

Compostos contendo rutênio possuem vasta aplicação em processos catalíticos. Muitas vezes esse metal é utilizado em óxidos porosos, suporte, com alta estabilidade térmica. Os óxidos mistos do tipo perovskita (ABO_3) apresentam boa dispersão metálica, elevada estabilidade térmica e química, sendo empregados em processos oxidativos. Em vista disso, este trabalho teve como objetivo principal sintetizar e caracterizar o catalisador de rutenato de bário (BaRuO_3) com estrutura do tipo perovskita. Para isso, foram utilizadas duas metodologias de síntese de BaRuO_3 , a complexação combinada EDTA-Citrato e a coprecipitação em meio oxalato. BaRuO_3 produzido passou por tratamentos térmicos a 950°C por 5, 10 e 15 horas. O precursor foi utilizado na análise termogravimétrica (TG) para avaliar a estabilidade térmica, e os pós cerâmicos calcinados foram caracterizados por: difração de raios X (DRX) para identificação das fases formadas, análise estrutural e avaliação do tamanho médio de cristalitos; microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da morfologia; espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para determinação da composição química local. Observou-se que pela metodologia EDTA-Citrato o BaRuO_3 apresentou estrutura romboédrica com o grupo espacial R-3mH (ICSD:10253) com morfologia heterogênea e com larga distribuição de tamanho de cristais. Por outro lado, o óxido sintetizado pelo método de coprecipitação apresentou dois polimorfos, um com estrutura hexagonal com o grupo espacial P63/mmc (ICSD:84652) e outro romboédrico (ICSD:10253), com morfologia homogênea e maior controle de distribuição de cristais.

Palavras-chave: BaRuO_3 . Perovskita. Catalisador. Complexação combinada EDTA-Citrato. Coprecipitação em meio oxalato.

ABSTRACT

Ruthenium compounds are widely used in catalytic processes. Often this metal is supported on porous oxides having high thermal stability. Perovskite-type oxides (ABO_3) have good metal dispersion, high thermal and chemical stability, it are used in oxidative processes. This study aimed to synthesize and characterize barium ruthenate (BaRuO_3) with perovskite-type structure. For this, two methods for BaRuO_3 synthesis have been used, combined complexation EDTA-Citrate and oxalate coprecipitation. BaRuO_3 produced underwent heat treatment at 950°C for 5, 10 and 15 hours. The precursor was used in thermogravimetric analysis (TG) to evaluate thermal stability, ceramic powders obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD) to identify the phases, structural analysis and assessment of the average size of crystallites; scanning electron microscopy (SEM) to observe the morphology; energy dispersive spectroscopy (EDS) to determine local chemical composition. It was observed that BaRuO_3 for EDTA-citrate methodology presented rhombohedral structure with space group R-3mH (ICSD: 10253) heterogeneous morphology with a broad distribution and crystal size. thereby, the oxide synthesized by oxalate coprecipitation method presented two polymorphs, with hexagonal structure with space group P63/mmc (ICSD: 84652) and a rhombohedral (ICSD: 10253) with homogeneous morphology and crystals distribution control.

Keywords: BaRuO_3 . Perovskite. Catalyst. Combined complexation EDTA-Citrate. Oxalate coprecipitation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura do tipo perovskita titanato de bário.	20
Figure 2. Esquema de células a combustível de óxidos sólidos.	21
Figura 3. Representação esquemática dos polimorfos de BaRuO ₃ .	23
Figura 4. Metodologia de síntese EDTA-Citrato para BaRuO ₃ .	30
Figura 5. Sistema utilizado para o reator de mistura na síntese de coprecipitação em meio oxalato com controle de temperatura e vazão.	32
Figura 6. Metodologia de síntese via coprecipitação para BaRuO ₃ .	33
Figura 7. Análise térmica do precursor. A) Curva de TG do precursor obtido a partir do método EDTA-Citrato. B) Curva de DSC do precursor obtido através do método EDTA-Citrato.	39
Figura 8. Difratoograma do BaRuO ₃ sintetizado pelo método EDTA-Citrato calcinado a 950°C durante 5 horas.	42
Figura 9. Geometria da fase 9R-BaRuO ₃	43
Figura 10. Difratoograma do BaRuO ₃ sintetizado pelo método EDTA-Citrato calcinado a 950°C durante 10 horas.	44
Figura 11. Refinamento da amostra de BaRuO ₃ sintetizada pelo método EDTA-Citrato.	46
Figura 12. MEV com 5000X para o BaRuO ₃ obtida através do método EDTA-Citrato a 950°C por 10 horas.	47
Figura 13. MEV com 1000X para o BaRuO ₃ obtida através do método EDTA-Citrato a 950°C por 10 horas.	48
Figura 14. MEV com 27000X para o BaRuO ₃ obtida através do método EDTA-Citrato a 950°C por 10 horas.	48
Figura 15. MEV com 27000X para o BaRuO ₃ obtida através do método EDTA-Citrato a 950°C por 10 horas.	49
Figura 16 - Mapeamento de elemento por EDS para o BaRuO ₃ obtida através do método EDTA-Citrato a 950°C por 10 horas.	49
Figura 17. Teste catalítico de oxidação de CO.	51
Figura 18. Curva de TG-DTG para o precursor de BaRuO ₃ obtido pelo método coprecipitação em meio oxalato.	54
Figura 19. Difratoograma do BaRuO ₃ sintetizado pelo coprecipitação a 80°C calcinado a 950°C durante 15horas.	55
Figura 20. Difratoograma do BaRuO ₃ sintetizado pelo coprecipitação a 30°C calcinado a 950°C durante 15horas.	57
Figura 21. MEV com 10000X do BaRuO ₃ sintetizado pelo coprecipitação a 80°C calcinado a 950°C durante 15horas.	58

- Figura 22. MEV com 18000X do BaRuO₃ sintetizado pelo coprecipitação a 80°C calcinado a 950°C durante 15 horas. 59
- Figura 23. MEV com 6000X do BaRuO₃ sintetizado pelo coprecipitação a 30°C calcinado a 950°C durante 15 horas. 60
- Figura 24. MEV com 15000X do BaRuO₃ sintetizado pelo coprecipitação a 30°C calcinado a 950°C durante 15 horas. 60
- Figura 25 - Mapeamento de elemento por EDS para o BaRuO₃ obtida através do método coprecipitação síntese a 30°C. 61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos dos polimorfos do BaRuO ₃ .	24
Tabela 2. Lista de reagentes químicos utilizados na síntese do BaRuO ₃ pelo método de complexação combinada EDTA-Citrato.	27
Tabela 3. Lista de reagentes químicos utilizados na síntese do BaRuO ₃ pelo método coprecipitação em meio oxalato.	28
Tabela 4. Informações das cartas utilizadas no refinamento do BaRuO ₃ sintetizado com método EDTA-Citrato.	45
Tabela 5. Parâmetros do refinamento da amostra de rutenato de bário sintetizada através da metodologia de EDTA-Citrato.	46

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Ba(NO₃)₂ – Nitrato de bário

BaRuO₃ – Rutenato de bário

CO₂ – Dióxido de carbono

CO – Monóxido de carbono

Cl₃Ru·xH₂O – Cloreto de rutênio-(III) hidratado

DRX – Difração de raios - X

DSC – Calorimetria exploratória de diferencial

EDTA-Ácido – Etilenodiamino Tetra-Ácético

EDTA - Citrato – método de complexação combinada EDTA-Citrato

EDS – Microanálise Química por Energia Dispersiva

FRX – Fluorescência de raios - X

ε – Microdeformação

β – Largura a meia altura

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NH₄OH – Hidróxido de amônio

nm – nanômetros

Å – ângstron

θ – ângulo de Bragg

λ – comprimento de onda dos raios-X

a – parâmetro da célula unitária

b – parâmetro da célula unitária

c – parâmetro da célula unitária

D – tamanho do cristalito

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Perovskita	20
2.2. BaRuO ₃	22
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	26
3.1. Reagentes utilizados e equipamentos	26
3.2. Síntese.....	28
3.2.1. EDTA-Citrato	28
3.2.2. Coprecipitação	31
3.3. Caracterização dos Pós	34
3.3.1. Análise térmica (TG/DSC)	34
3.3.2. Difração de Raio-X (DRX)	34
3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	35
3.3.4. Teste catalítico	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1. EDTA-Citrato	38
4.1.1. Análises térmicas (TG-DSC).....	38
4.1.2. Difração de Raios – X (DRX)	41
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
4.1.4. Avaliação preliminar de atividade catalítica	51
4.2. Coprecipitação	53
4.2.1. Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	53
4.2.2. Difração de Raios – X (DRX)	55
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
5. CONCLUSÕES	63

REFERÊNCIAS 65

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, pesquisadores tem desenvolvido e testado diferentes tipos de materiais para atender as novas necessidades da sociedade com suas exigências ambientais impostas.

Diante das mudanças climáticas, cada vez mais rápidas, provenientes da atividade humana, resultam na degradação da qualidade do ar. A busca por estratégias energéticas que reduzam a poluição atmosférica, principalmente de gases tóxicos, tal como pesquisa de materiais mais eficientes, que são prioridade agora.

Uma das alternativas para produção de energia limpa é a utilização de célula a combustível, que usam hidrogênio para gerar eletricidade (WINTER e BRODD, 2004). Das rotas existentes para obtenção de hidrogênio, lidar com o monóxido de carbono (CO) tem sido um dos problemas pertinente, pois facilmente o gás se adsorve à superfície do sólido, com isso, o carbono pode se depositar no metal e diminuir sua atividade catalítica, consequentemente, diminuindo a performance energética (YAN, et al. 2014 e RESHETENKO, et al. 2014).

Óxidos complexos com estrutura do tipo perovskita (ABO_3) são empregados na produção de hidrogênio via gás de síntese (*syngas*) (SLAGTERN e OLSBYE, 1994), pois atuam como transportadores de íons oxigênio (SUNARSO, et al. 2011; TAN, et al. 2011). Estes materiais dispõem de versatilidade de elementos que podem ser incorporados, e assim, serem planejados de acordo com a aplicação na catálise (TANAKAA e MISONOB, 2001; ZHU et al., 2014).

Pesquisadores do Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos (LAMNRC) da UFRN vêm desenvolvendo estudos com materiais do tipo perovskita na

busca de entender melhor a obtenção dessa fase, suas características estruturais e propriedades catalíticas (LOPES, 2012; SANTOS, 2010).

Das rotas de síntese estudadas, destacam-se a metodologia de complexação combinada EDTA-Citrato (MORIYAMA, 2011; LOBATO, 2011) e coprecipitação em meio oxalato (PASSOS, 2012; SANTOS 2010) pela eficácia na formação da fase e rendimento do processo. A utilização de precursores orgânicos na síntese de materiais cerâmicos auxilia na homogeneização em escala atômica quando comparados aos métodos de tradicionais tal como reação no estado sólido (SRIVASTAVA et al., 1984).

Grandes esforços têm sido direcionados a obtenção de perovskita com alta atividade catalítica, mas que também possua estabilidade química e térmica mesmo após a aplicação de interesse. Devido a isso, muito estudos foram realizados com a substituição parcial ou total dos sítios A e B por diferentes elementos.

A substituição (inserção) parcial do sítio B da perovskita por rutênio conferiu ao catalizador um aumento de atividade catalítica e também estabilidade, o que demonstrou baixa deposição de carbono em reação de gás de síntese (MELCHIORI et al., 2014; GOLDWASSER et al., 2005).

Aliando as propriedades catalíticas do rutênio com o comportamento especial das perovskita, o rutenato de bário (BaRuO_3) se torna uma possibilidade de um material com alto poder catalítico. Segundo ARAB et al., (2012) a incorporação de pequenas quantidades de BaRuO_3 ao BaCeO_3 , mostrou diminuição substancial da resistência elétrica da amostra. A condutividade eletrônica é uma característica importante para aplicações em condutores de íons oxigênio (KHARTON, MARQUES e ATKINSON, 2004).

Atta et al, (2012) relatou o estudo substituição do sítio A dos rutenatos por cálcio, estrôncio e bário em testes de atividade eletrocatalítica em reação de evolução de

hidrogênio. O BaRuO_3 , mesmo com maior tamanho de cristal, obteve melhor performance eletrocatalítica quando comparado ao CaRuO_3 e SrRuO_3 , indicando que o sítio A também influencia atividade catalítica e tamanho de cristal.

Segundo Doggali et al (2014) que testou BaRuO_3 em reação de oxidação de material particulado do diesel, tendo conseguido reduzir em aproximadamente 200°C a temperatura final da reação. O catalisador desempenhou alta atividade catalítica, haja vista sua baixa área superficial, além de não haver formação significativa de monóxidos de carbono.

Em conformidade com o exposto acima, o objetivo do presente trabalho de dissertação é desenvolver estudo comparativos do rutenatos de bário (BaRuO_3) sintetizados por dois métodos, complexação combinado EDTA-Citrato e coprecipitação em meio oxalato. Para isso, o material cerâmico obtido com estrutura do tipo perovskita foi caracterizado por Análises Térmicas (TG-DSC), Difração de Raios-X (DRX), Refinamento Rietveld, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). O material produzido com maior pureza e menor tamanho de cristalito foi submetido aos testes catalíticos com monóxido de carbono (CO).

No capítulo 2 é apresentada a revisão de temas importantes para realizada neste trabalho. Em seguida, no capítulo 3 estão descritos os métodos de síntese e caracterização dos materiais empregados, como também reagentes e equipamentos utilizados. Mais adiante, o capítulo 4 discute os resultados atingidos das caracterizações do material produzido. E por fim, o capítulo 5 é referente à conclusão obtidas através do confronto das metodologias aplicadas e resultados alcançados.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

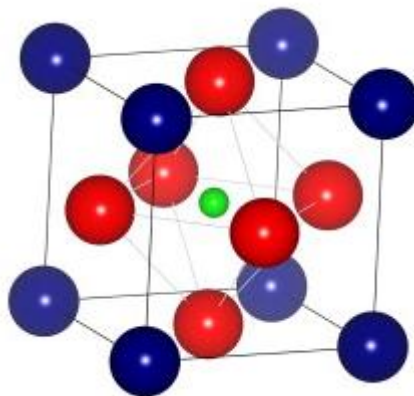
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Perovskita

Perovskitas são óxidos mistos com arranjo atômico complexo que podem ser representados por uma estrutura do tipo ABO_3 , cujos cátions maiores tem número de coordenação 12, ocupam o sítio A, e os cátions menores possuem número de coordenação 6 com sítio B. O oxigênio ocupa o octaedro no qual um átomo do sítio B está ao centro (TERAOKA et al., 1985). O sítio A geralmente é ocupado por um metal de terras raras ou metal alcalino e o sítio B por um metal de transição (GOLDWASSER et al., 2005).

A figura 1 ilustra o arranjo da perovskita, sendo os íons de bário, titânio e oxigênio são representados pelas esferas de cores azul, verde e vermelho, respectivamente.

Figura 2. Representação da estrutura do tipo perovskita titanato de bário.



Fonte: BERLICH et al., 2011.

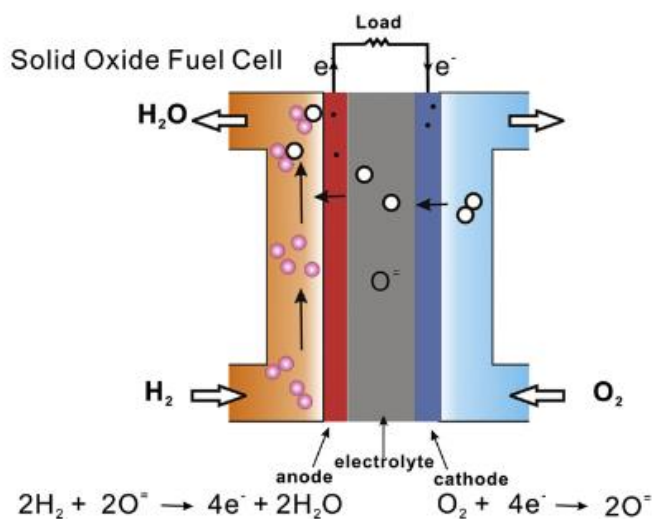
Óxidos do tipo perovskita possuem propriedades elétricas, magnéticas, ópticas, incluindo ferroeletricidade e magnetismo elevado (RORVIK et al., 2011; ZHANG et al., 2011). Além disso, as perovskitas se destacam pelo alto fluxo de permeação de

oxigênio (SHAO et al., 2000), apresentam alta atividade catalítica em reações de combustão de hidrocarbonetos, em particular reações de oxidação.

O arranjo atômico que o qual está encadeado a estrutura do tipo perovskita permite, dentre poucas famílias de materiais cerâmicos, a concentração de vacâncias de oxigênio que se relacionam com as propriedades de condutividade iônica e eletrônica dos óxidos (KREUER, 2003; HAILE, 2003; KHARTON, MARQUES e ATKINSON, 2004).

Célula a combustível de óxidos sólidos é uma alternativa para produção de energia mais limpa, pois este sistema tem como produto de seu mecanismo água e energia. Óxidos do tipo perovskitas têm sido utilizados como componentes de célula a combustível que partem de hidrocarbonetos (JIANG, 2012).

Figure 2. Esquema de células a combustível de óxidos sólidos.



Fonte: JIANG, 2012.

Segundo GOLDWASSER e colaboradores que estudaram a utilização de vários óxidos do tipo perovskita, contendo rutênio, como um precursor para reforma do metano

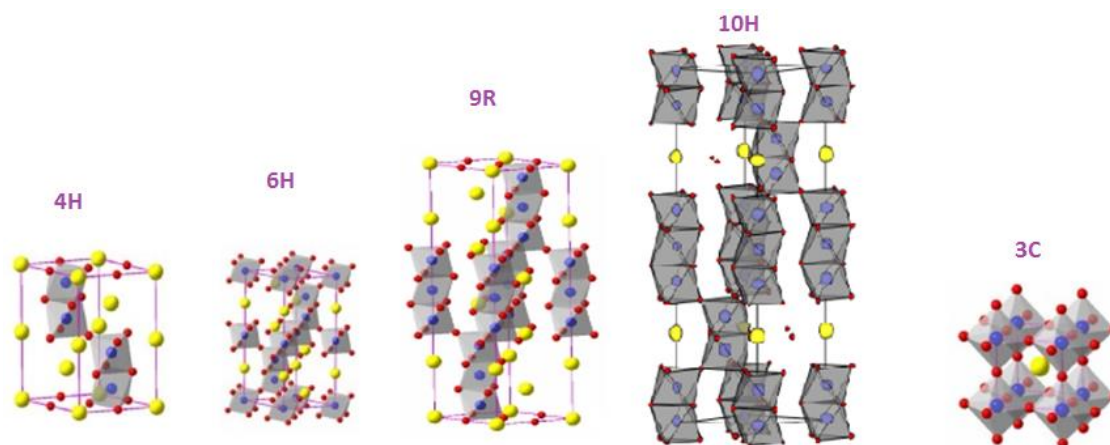
com CO₂, observaram a obtenção de nanopartículas de Ru com boa dispersão metálica em uma matriz de óxidos diferentes provenientes do sítio A. Outro fato importante relatado foi a influências dos sítios A na estabilidade do catalisados, o que também é inferido seu efeito na conversão do metano e do CO (GOLDWASSER et al., 2003). A substituição do lantânio por cálcio conferiu maior basicidade, no que resultou na diminuição da formação de coque, maior conversão de metano e menor deposição de CO (LABHSETWAR, WATANABE E MITSUHASHI, 2003).

Os rutenatos, ARuO₃ (A = Ca, Sr, Ba e La), apresentaram boa atividade catalítica em processos eletroquímicos e em reações de oxidação de poluentes atmosféricos (ATTA, GALAL e ALI, 2012; LABHSETWAR, WATANABE e MITSUHASHI, 2003; DOGGALI et al., 2014).

2.2.BaRuO₃

Embora o rutenato de bário (BaRuO₃) tenha sido sintetizado na década de 60 (Dokohue, Katz e Ward, 1965; Longo e Kafalas, 1968), poucos estudos foram realizados sobre aplicações para esse material, que apresenta polimorfos, ver figura 3, dependendo das condições de síntese empregadas. Entretanto, vale ressaltar que estudos das propriedades estruturais e elétricas do BaRuO₃ estão bem consolidados (Dokohue, Katz e Ward, 1965; Longo e Kafalas, 1968; Zhao et al., 2007; Ogawa e Sato, 2004; Jim et al., 2008).

Figura 3. Representação esquemática dos polimorfos do BaRuO₃.



Fonte: Dokohue, Katz e Ward, 1965; Longo e Kafalas, 1968; Zhao et al., 2007; Ogawa e Sato, 2004; Jim et al., 2008.

Recentemente, vem sendo investigado o potencial catalítico o BaRuO₃. Doggali et al (2014) reportou o emprego do BaRuO₃ como catalisador em reação de oxidação da fuligem de diesel. Doggali e colaboradores observaram que o Ru foi estabilizado termicamente na fase perovskita altamente cristalina. No que concerne a atividade catalítica, foi observado que o BaRuO₃ obteve bom desempenho na oxidação da fuligem, tratando de uma reação sólido-sólido, além de não haver formação significativa do monóxido de carbono (DOGGALI et al., 2014).

O rutenato de bário tem sido estudado principalmente por suas propriedades catalíticas (ATTA, GALAL e ALI, 2012) e sua alta seletividade na redução de NO_x para N₂ (DONOHUE et al., 1977).

O BaRuO₃ apresentou maior atividade eletrocatalítica quando comparada ao CaRuO₃ e SrRuO₃, apesar de possuir maior tamanho de cristal e a área de superfície mais pequena em comparação aos outros (ATTA, GALAL e ALI, 2012).

Um modo eficiente de dispersar o rutênio, metal, em uma matriz oxidada é através de seu arranjo atômico em uma estrutura do tipo perovskita ABO₃. O interesse pelos

rutenatos ARuO_3 tem crescido nos últimos, e com isso, inúmeros estudos veem sendo desenvolvidos para tentar explicar a influência da substituição do cátion A e como também a forma que esses átomos estão ordenados na estrutura do cristal influência nas suas propriedades físicas e catalíticas.

O rutenato de bário, BaRuO_3 , possui 5 polimorfos, ver tabela 1.

Tabela 1. Exemplos dos polimorfos do BaRuO_3 .

Estrutura	Sistema cristalino	Grupo espacial	Relações entre	
			parâmetro de rede	Referência
			$a=b= 5.747$	
9R	Romboédrico	R -3 m H	$c= 21.602$	Donohue <i>et al.</i> 1965.
			$a=b=5.729$	Hong e Sleight.
4H	Hexagonal	P 63/m m c	$c = 9.500$	1997.
			$a=b=5.713$	
6H	Hexagonal	P 63/m m c	$c = 14.050$	Zhao <i>et al.</i> 2007.
			$a=b=5.756$	
10H	Hexagonal	P 63/m mc	$c=23.727$	Ogawa e Sato. 2004.
3C	Cúbico	Pm-3m	$a=b=c=4.006$	Jim <i>et al.</i> 2008.

Os 5 polimorfos (9R, 4H, 6H, 10H, 3C) que são atribuídas as diferentes distâncias de ligação Ru-Ru e Ru-O-Ru, provenientes de processos de sínteses diferentes, em que o parâmetro que mais influência nessa variedade de arranjo cristalino é a pressão a qual o 9R- BaRuO_3 foi submetido (HONG e SLEIGHT, 1997; ZHAO et al. 2007; JIM et al. 2008).

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão relatados os procedimentos utilizados no desenvolvimento desta dissertação com o objetivo de obter rutenato de bário (BaRuO_3). Para isso, serão detalhadas as metodologias, EDTA-Citrato e coprecipitação, escolhidas tais como os reagentes comerciais, materiais e equipamentos que se fizeram necessários para realização deste estudo. Finalmente, realizou-se uma avaliação catalítica preliminar do BaRuO_3 .

3.1. Reagentes utilizados e equipamentos

O óxido misto BaRuO_3 foi obtido através da utilização duas metodologias de síntese: complexação combinada EDTA-Citrato e Coprecipitação em meio oxalato. Na tabela 2 são apresentadas informações referentes aos reagentes químicos (fórmula, pureza e fabricante) utilizados para a obtenção de rutenato de bário, por meio dos ensaios, através do método de complexação combinada EDTA-Citrato.

Tabela 4. Lista de reagentes químicos utilizados na síntese do BaRuO₃ pelo método de complexação combinada EDTA-Citrato.

Reagentes	Formulas	Pureza (%)	Fornecedor
Cloreto de rutênio-(III)			
hidratado	Cl ₃ Ru*xH ₂ O	99	Sigma/Aldrich
Nitrato de bário	Ba (NO ₃) ₂	99	Sigma/Aldrich
EDTA ácido	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	99	Sigma/Aldrich
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	99	Sigma/Aldrich
Hidróxido de amônia	NH ₄ OH	25	SYNTH

Fonte: produzido pelo autor.

Conjuntamente aos reagentes químicos descritos acima, para a síntese de BaRuO₃, foi utilizada água deionizada para a dissolução do nitrato de bário e cloreto de rutênio. A reação de complexação deu-se em béquer com utilização de um agitador magnético com aquecimento (Fisatom) para homogeneização das soluções e controle da temperatura; um pHmetro (Quimis) foi utilizado para medir pH do meio reacional; o gel formado foi adicionado a um cadinho; em seguida efetuaram-se tratamentos térmicos em um forno do tipo mufla (EDG 3P-S) com temperatura, tempo de calcinação e taxa de aquecimento programáveis.

A tabela 3 contém a lista de reagentes químicos que foram utilizados na síntese de amostras de BaRuO₃, nas quais foi empregada a metodologia coprecipitação em meio oxalato.

Tabela 5. Lista de reagentes químicos utilizados na síntese do BaRuO₃ pelo método coprecipitação em meio oxalato.

Reagentes	Formulas	Pureza (%)	Fabricante
Cloreto de rutênio-(III)			
hidratado	Cl ₃ Ru*xH ₂ O	99	Sigma/Aldrich
Nitrato de bário	Ba(NO ₃) ₂	99	Sigma/Aldrich
Trietilamina	N(CH ₂ CH ₃) ₃	99	Sigma/Aldrich
Ácido oxálico dihidratado	C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O	99	Vetec
Oxalato de amônio			
monohidratado	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ H ₂ O	99	Vetec

Fonte: produzido pelo autor.

Além dos reagentes químicos, foi utilizada água deionizada para a dissolução do nitrato de bário e cloreto de rutênio. Um reator de mistura de vidro borossilicato foi utilizado, sendo o controle da temperatura feito com um banho termostático. Buretas automáticas (Metrohm) controlaram a vazão das soluções do agente precipitante e dos cátions, com um pHmetro (Quimis) foi medido o pH do meio reacional. Uma bomba a vácuo foi usada para auxiliar a filtração. Por fim, o forno do tipo mufla (EDG 3P-S) foi usado nos tratamentos térmicos com temperatura, tempo de calcinação e taxa de aquecimento programáveis.

3.2. Síntese

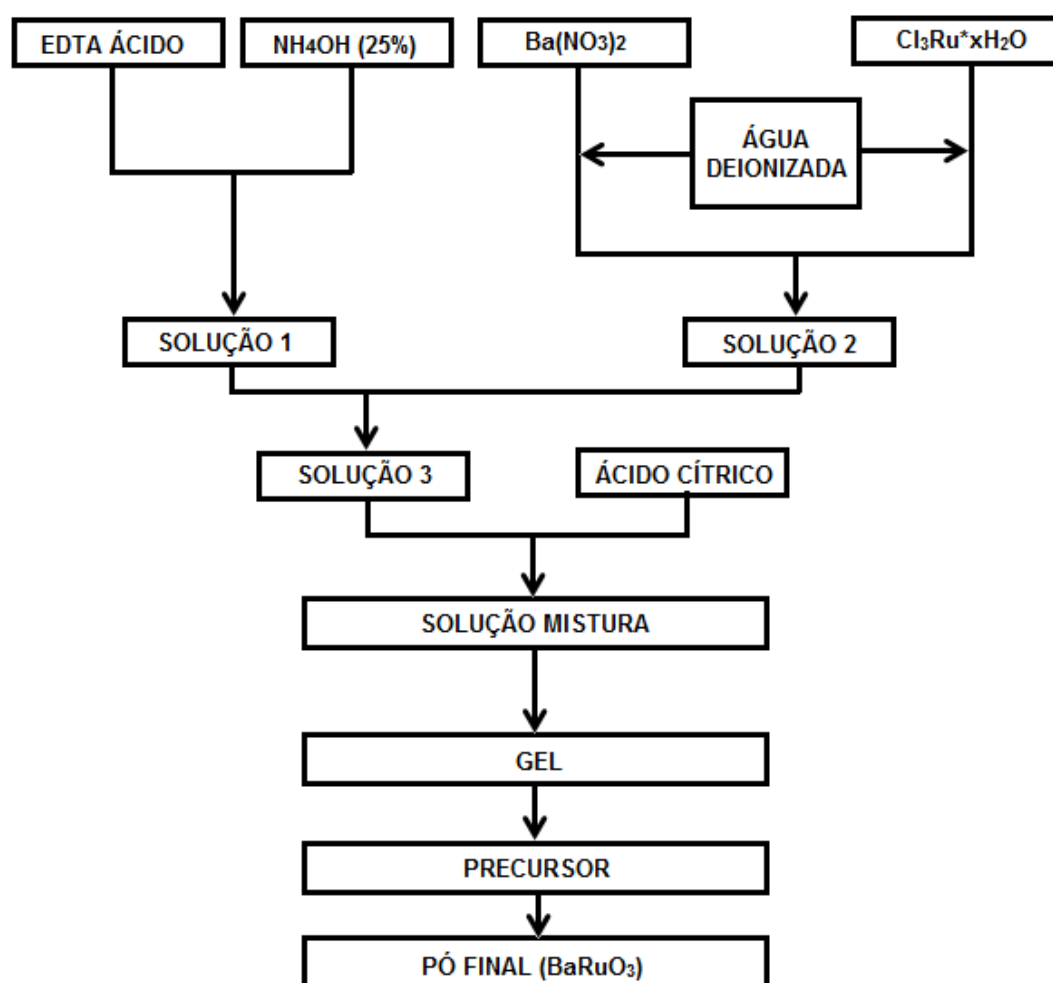
3.2.1. EDTA-Citrato

O procedimento experimental para metodologia de reação de complexação combinada EDTA-Citrato teve início com realização de solução de EDTA ácido com

hidróxido de amônio em um béquer, obedecendo a relação de 1g EDTA-ácido para cada 10mL da base, a qual foi mantida em agitação e aquecimento a 40°C durante 30 minutos. Posteriormente foram adicionadas as massas de cátions de interesse, já dissolvidos em água deionizada. Após 15 minutos, adicionou-se uma solução de ácido cítrico em água deionizada. A relação EDTA ácido, ácido cítrico e cátions metálicos foi respectivamente 1:1,5:1. Por último, o pH da solução foi ajustado com adição de hidróxido de amônio, mantendo a temperatura controlada em torno de 80°C, até a formação do gel. (SHAO et al., 2000; TONG et al., 2002; IKEGUCHE et al., 2003; SANTOS, 2011; LOPES et al., 2012).

Na figura 4 é esquematizado o fluxograma do processo descrito acima, referente à metodologia EDTA-Citrato.

Figura 4. Metodologia de síntese EDTA-Citrato para BaRuO₃.



Fonte: produzido pelo autor.

O gel obtido foi levado ao forno mufla, sendo submetido ao primeiro tratamento térmico a 230°C por 3 horas, com taxa de aquecimento de 5°C por minuto. Essa etapa é chamada de pré-calcinação. Após ser retirado do forno, o pó foi macerado em um almofariz com pistilo, logo em seguida sendo trazido novamente ao forno mufla para calcinação com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar a 950°C por 5 e 10, dependendo do experimento. Por último, o pó cerâmico final obtido foi mais uma vez moído para realização das caracterizações.

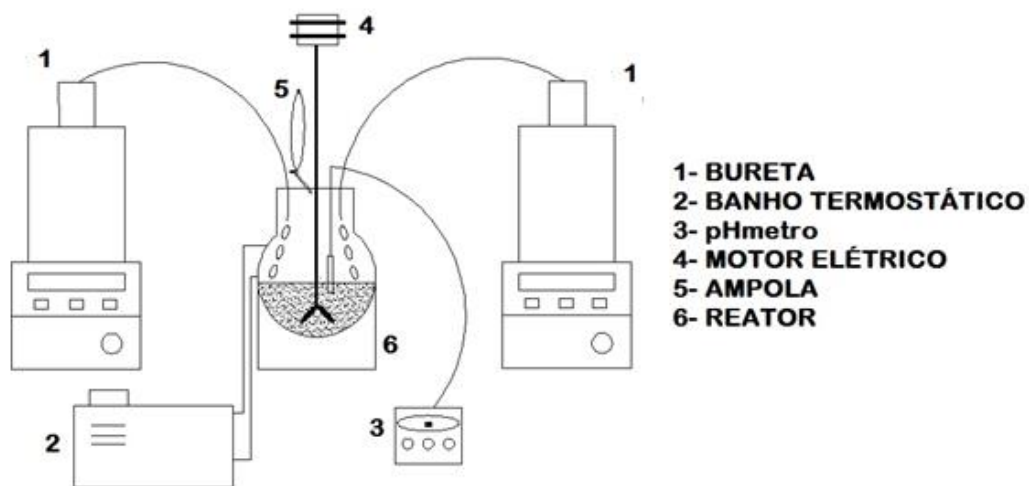
3.2.2. Coprecipitação

O rutenato de bário foi posteriormente obtido através da metodologia de coprecipitação em meio oxalato. Primeiramente, foram pesados em uma balança analítica os reagentes com os cátions metálicos (nitrato de bário e cloreto de rutênio), ácido oxálico dihidratado, oxalato de amônio monohidratado, e em seguida, foi adicionada água deionizada. Os reagentes foram submetidos a agitação para efetuar a solubilização dos cristais. A relação entre os cátions metálicos, ácido oxálico dihidratado e oxalato de amônio monohidratado foi respectivamente 1:1:1. (SANTOS, 2010).

Logo após o preparo das soluções individuais, em um balão volumétrico juntamente com a solução de ácido oxálico, foi colocada a solução de oxalato de amônio, obtendo dessa forma a solução de agente precipitante. Em outro balão foi posta a solução de nitrato de bário com solução de cloreto de rutênio, chamada de solução metálica. A solução com agente precipitante foi transferida para uma bureta volumétrica de pistão, sendo a solução com os agentes precipitantes colocada em outra bureta.

Em reator de mistura de vidro borossilicato, envolto por um banho termostático, foi colocado o volume inicial de 100mL de água deionizada. O reator foi montado em um sistema de módulo composto por um motor-haste de agitação controlada por um inversor de frequência (CFW-08/WEQ) com rotação de 300 rpm. O pH do sistema foi corrigido para 10, usando trietilamina. Quando a temperatura estava estável, em 30°C ou 80°C, dependendo do ensaio, deu-se início à adição contínua das soluções das buretas, sendo a vazão ajustada para 5 mL/min. Concomitantemente a trietilamina foi gotejada para manter o pH no nível de desejado. O aparato utilizado na síntese pela metodologia coprecipitação é ilustrado na figura 5.

Figura 5. Sistema utilizado para o reator de mistura na síntese de coprecipitação em meio oxalato com controle de temperatura e vazão.

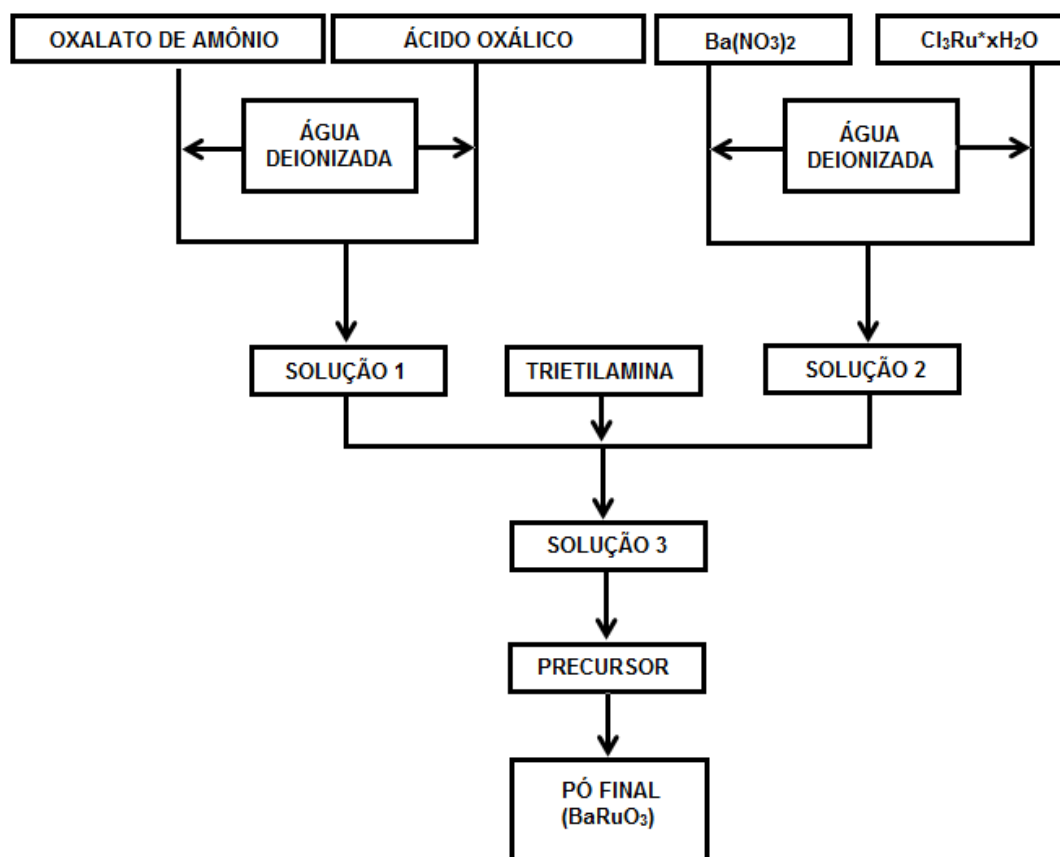


Fonte: produzido pelo autor.

Após as soluções serem completamente adicionadas ao reator, esperou-se o material decantar por inteiro; em seguida foi realizada uma lavagem a quente (50°C) com água deionizada sob filtração a vácuo.

Na figura 6 é apresentado o fluxograma da metodologia de coprecipitação em meio oxalato.

Figura 6. Metodologia de síntese via coprecipitação para BaRuO₃.



Fonte: produzido pelo autor.

O pó obtido foi secado a 60°C por 12 horas. Mais adiante o pó foi macerado em um almofariz com ajuda de um pistilo para em seguida ser colocado no forno mufla para a pré-calcinação a 230°C por 3 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min. Por fim, o pó pré-calcinado recebe o nome de precursor e passa por mais uma etapa de moagem para finalizar a síntese com o ultimo tratamento térmico com taxa de aquecimento de 5°C/min até 950°C por 15 horas.

3.3. Caracterização dos Pós

Os pós cerâmicos sintetizados por ambas as metodologias, EDTA-Citrato e coprecipitação, foram caracterizados através das técnicas: Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e teste catalítico com monóxido de carbono (CO).

3.3.1. Análise térmica (TG/DSC)

As análises térmicas, compostas por análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), foram utilizadas para caracterizar o precursor organometálico obtido através das metodologias EDTA-Citrato e coprecipitação em meio oxalato, com objetivo de avaliar a decomposição térmica em atmosfera controlada. Os ensaios deram-se em uma balança termogravimétrica SDT-Q600 de marca TA Instruments, usando aproximadamente 5 mg de amostra em cadinho de alumina.

Foram adotados os seguintes parâmetros:

- Faixa de temperatura: ambiente à 1100°C;
- Razão de aquecimento: 5°C/min;
- Atmosfera: Ar sintético;
- Vazão do gás: 50 mL/min;

3.3.2 Difração de Raio-X (DRX)

A Difração de Raio-X é um método indispensável para caracterização dos materiais cerâmicos, podendo ser identificadas as fases presentes, como também a quantificação com o uso do método de Rietveld, que também permite a determinação da estrutura e a microdeformação, além do valor do tamanho do cristalito.

As análises de difratometria foram realizadas nos pós cerâmicos sintetizados através dos métodos EDTA-Citrato e coprecipitação em meio oxalato, utilizando difratômetro de Raios-X modelo DRX -7000 da SHIMADZU com radiação de Cu-K α com comprimento de onda λ igual a 1,5406Å, programado a 30 kV e 30 mA com a varredura na faixa de 2θ de 20° a 80° em varredura de 1°/min em passos de 0,02.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise morfológica dos pós sintetizados foi realizada em um microscópio de varredura (MEV) convencional da Shimadzu modelo SSX-550. Houve uma pulverização de ouro nas amostras para melhorar a resolução.

Na análise de composição química local foi utilizada a técnica de espectroscopia energia dispersiva (EDS), modelo SwiftED 3000, acoplado a um microscópio de varredura (MEV) de bancada, modelo TM-3000.

3.3.4. Teste catalítico

O teste catalítico do rutenato de bário em presença de monóxido de carbono, diluído em hélio, foi feito no Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos (LAMNRC) na UFRN. Este estudo teve como objetivo avaliar a

potencialidade do catalisador do tipo perovskita na reação de oxidação do monóxido de carbono (CO) processada em um reator leito fixo.

O reator de leito fixo é feito da liga Inconel, cujo aquecimento por um forno tubular. O sistema é conectado a um cromatógrafo gasoso (Varian CP-3800).

A vazão total utilizada foi de 50ml/min, sendo constituída de 45% de nitrogênio, 34% de hélio, 15% de oxigênio e 6% de monóxido de carbono.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos do estudo de síntese do catalisador de BaRuO₃, o qual foi utilizada a metodologia de complexação combinada EDTA-Citrato e coprecipitação em meio oxalato, como o exposto no Capítulo 3.

Os pós cerâmicos foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difratometria de Raios-X (DRX) com refinamento do método de Rietveld utilizado o software MAUD, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de energia dispersiva (EDS).

Para melhor compreensão dos resultados, este capítulo foi subdividido de acordo com os métodos de síntese empregados.

4.1. EDTA-Citrato

A metodologia de complexação combinada EDTA-Citrato utilizada para produção do BaRuO₃ foi desenvolvida em conformidade com os trabalhos de Santos (2010) e Lopes et al (2012).

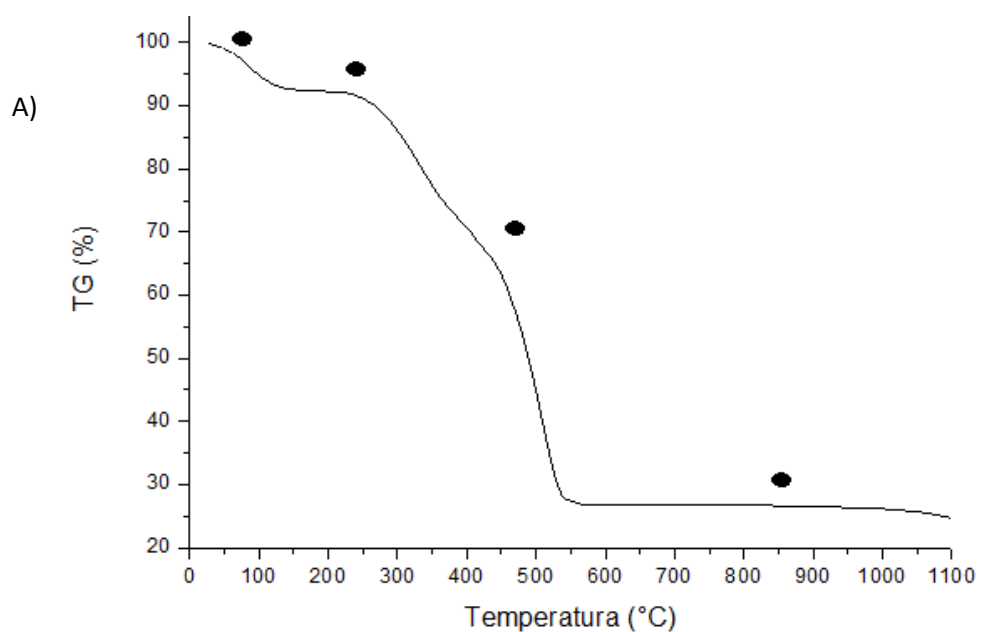
4.1.1. Análises térmicas (TG-DSC)

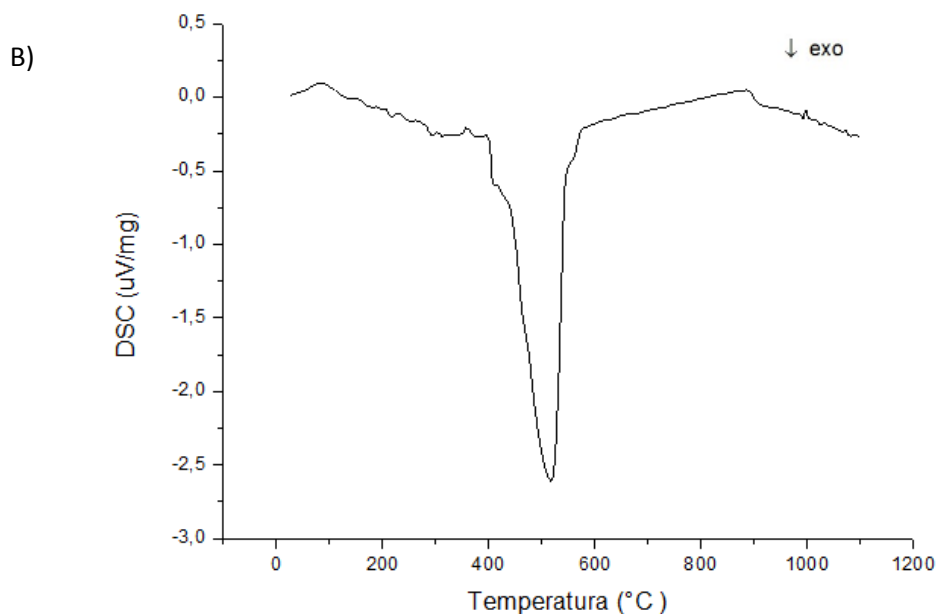
As análises de termogravimetria e de calorimetria diferencial foram realizadas após o tratamento térmico de pré-calcinação do gel, que resulta em um precursor do óxido em uma matriz orgânica, bastante quebradiço, poroso e com coloração preta. Com isso, foi sucedido o ensaio de análise térmica para determinar a faixa de temperatura apropriada para calcinação do material para formar a fase do tipo perovskita, além de

quantificar a decomposição da fase orgânica amorfa, bem como avaliar a estabilidade térmica do composto.

Na figura 7 é apresentado o resultado da curva de TG e DSC do precursor, obtido através método EDTA-Citrato, submetido à taxa de aquecimento $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na faixa de temperatura de 25°C a 1100°C em atmosfera de ar sintético.

Figura 7. Análise térmica do precursor. A) Curva de TG do precursor obtido a partir do método EDTA-Citrato. B) Curva de DSC do precursor obtido através do método EDTA-Citrato.





Fonte: produzido pelo autor.

A análise TG do precursor da metodologia EDTA-Citrato apresentou uma sequência de quatro eventos com o aumento da temperatura.

Interpretando os dados da TG-DSC acima e realizando associação dos eventos ocorridos com os expostos por Patra et al. (2011), Wu et al. (2010) e Moharil et al. (2012), é possível presumir que a perda de massa inicial de 7% na faixa de 25°C - 130°C, é um evento endotérmico relacionada à remoção de água remanescente do gel. A segunda perda de massa a qual pode ser associada ao evento ocorrido entre a faixa de temperatura de 130°C - 350°C referente à eliminação do nitrato de amônia com diminuição da massa de 16,5%. A terceira perda de massa, sendo essa mais acentuada com perda de 46,6%, entre as temperaturas 350°C - 600°C pode ser atribuída à decomposição dos quelatos metálicos, pirólise do EDTA, citrato e metais, tratando-se de um evento exotérmico. E por fim, uma reação endotérmica ocorre em torno de 900°C, mas não havendo perda de massa significativa. Acredita-se que este último

evento está relacionado à transição do rutênio presente no RuO_2 para outra fase (HASAN et al., 2007).

O precursor de BaRuO_3 obtido pelo método EDTA-Citrato se decompõem lentamente com o aumento da temperatura, alcançando a perda de massa total de aproximadamente 75%. É compreensível essa elevada perda de massa do precursor para se chegar ao rutenato de bário, pois esta metodologia contém reagentes de partida que na calcinação entram em combustão completa, ou seja, decomposição dos reagentes orgânicos.

A temperatura de calcinação utilizada para obtenção da fase perovskita foi 950°C por ser acima da temperatura do último evento endotérmico.

4.1.2. Difração de Raios – X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada, primeiramente, para determinar o tipo de estrutura cristalina do material formado. Inicialmente foi realizado o DRX do precursor da metodologia EDTA-Citrato como mostrado na figura 8.

No difratograma do precursor da metodologia EDTA-Citrato é constatado um ondulação e falta de picos bem definidos no espectro de difração com sinal ruidoso, este tipo de ocorrência é característico de materiais amorfos. Haja vista a ausência cristalinidade na amostra, se faz necessário um outro tratamento térmico, a calcinação, como indica os resultados de TG-DSC.

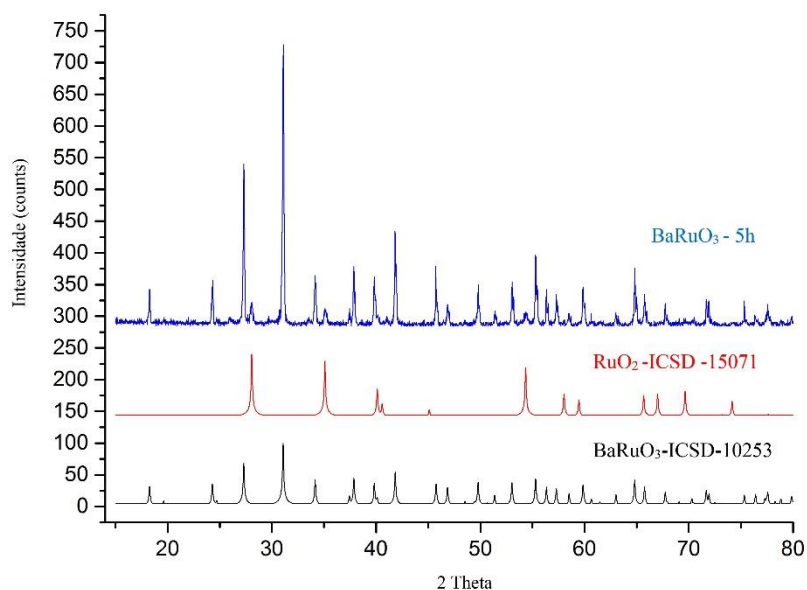
De acordo com os resultados das análises térmicas, o precursor (de BaRuO_3) sintetizado pela metodologia EDTA-Citrato foi calcinação a 950°C por 5 horas e 10 horas. O precursor após a calcinação transformou-se em cristais que foram levados ao

almofariz para serem macerados, em seguida submetidos à análise de difração de raios-X.

O programa X'pert High Score foi utilizado para auxiliar a identificação de fases cristalinas presentes nos difratogramas. O perfil e posicionamento dos picos obtidos pelo DRX foram analisados e comparados com o banco de dados de 2003 do X'pert High Score.

São apresentados os difratogramas do BaRuO_3 pela metodologia EDTA-Citrato com a calcinação a 950°C por 5 horas e 10 horas, respectivamente nas figuras 8 e 10.

Figura 8. Difratograma do BaRuO_3 sintetizado pelo método EDTA-Citrato calcinado a 950°C durante 5 horas.



Fonte: produzido pelo autor.

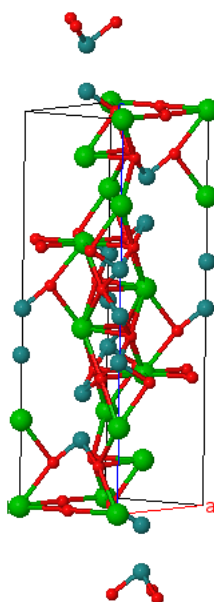
O espectro de difração da amostra calcinada por 5 horas a 950°C apresenta boa relação sinal/ruído, o que permitiu a identificação de fases cristalinas. Percebeu-se a coexistência de duas fases na amostra calcinada a 5 horas, sendo a fase 9R- BaRuO_3 com

estrutura romboédrica com o código de referência no JCPDS é 045-0529, e a fase RuO_2 identificada com estrutura tetragonal com o código de referência no JCPDS 073-1469.

A estrutura de 9R-BaRuO_3 , ver figura 9, pode ser descrita como nove camadas de empilhamento BaO_3 com sequência chh (cúbica-hexágonal-hexágonal). Com isso, há o compartilhamento de três faces do octaedro, que são mantidas juntas por compartilhamento de vértice. Todos dos sítios octaédricos são ocupados por íons centrados no rutênio (Donohue et al. 1965).

Figura 9. Geometria da fase 9R-BaRuO_3

HM: R -3 m H
 $a=5.750\text{\AA}$
 $b=5.750\text{\AA}$
 $c=21.600\text{\AA}$
 $\alpha=90.000^\circ$
 $\beta=90.000^\circ$
 $\gamma=120.000^\circ$



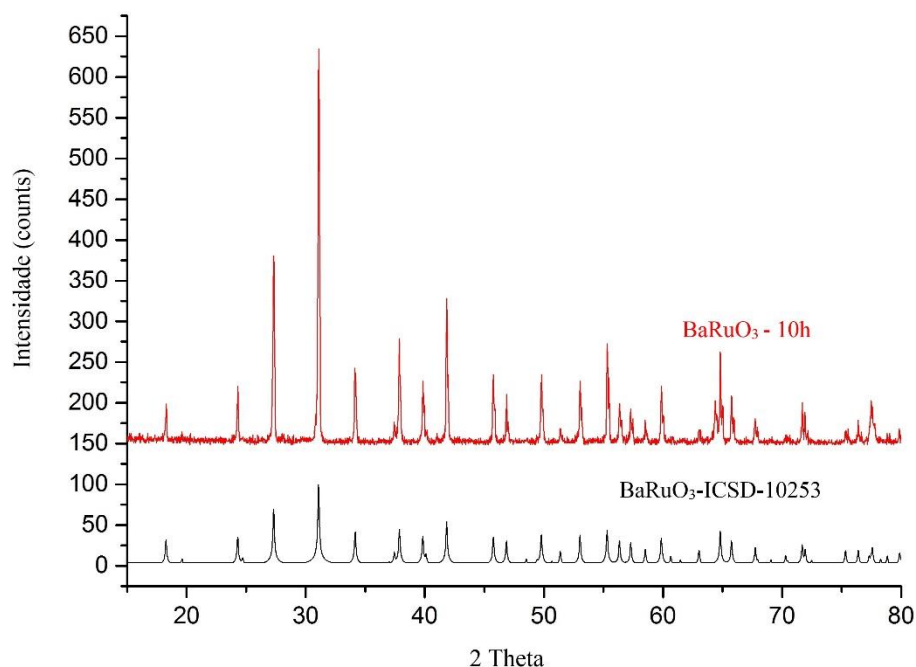
Fonte: produzido pelo autor.

As esferas de cor verde representam o elemento bário, já os átomos de rutênio de cor azul e as vermelhas são os oxigênios.

Observando a intensidades dos planos do espectro de difração, é percebido que os planos provenientes da fase RuO_2 apresentam menor intensidade. Tendo em vista que o rutenato de bário é o foco deste estudo, e com a intenção de eliminar a fase de óxido

de rutênio, foi realizada outra síntese de acordo com a metodologia EDTA-Citrato. O tempo de calcinação foi aumentado para 10 horas, figura 10, dando assim mais tempo para degradação do óxido de rutênio que possui instabilidade em atmosfera oxidativa (HASAN et al., 2007).

Figura 10. Difratoograma do BaRuO₃ sintetizado pelo método EDTA-Citrato calcinado a 950°C durante 10 horas.



Fonte: produzido pelo autor.

De fato, com o aumento do tempo na isoterma de 950°C houve a diminuição da fase de óxido de rutênio. Provavelmente esse fato deve-se ao tempo necessário para o rutênio passar da fase RuO₂ para fase 9R-BaRuO₃, sendo esta última mais estável em altas temperaturas.

O método de Rietveld foi adotado para retirar importantes informações estruturais presente na amostra calcinada por 10 horas. Para isso, a carta utilizada como padrão para o refinamento é apresenta na tabela 4.

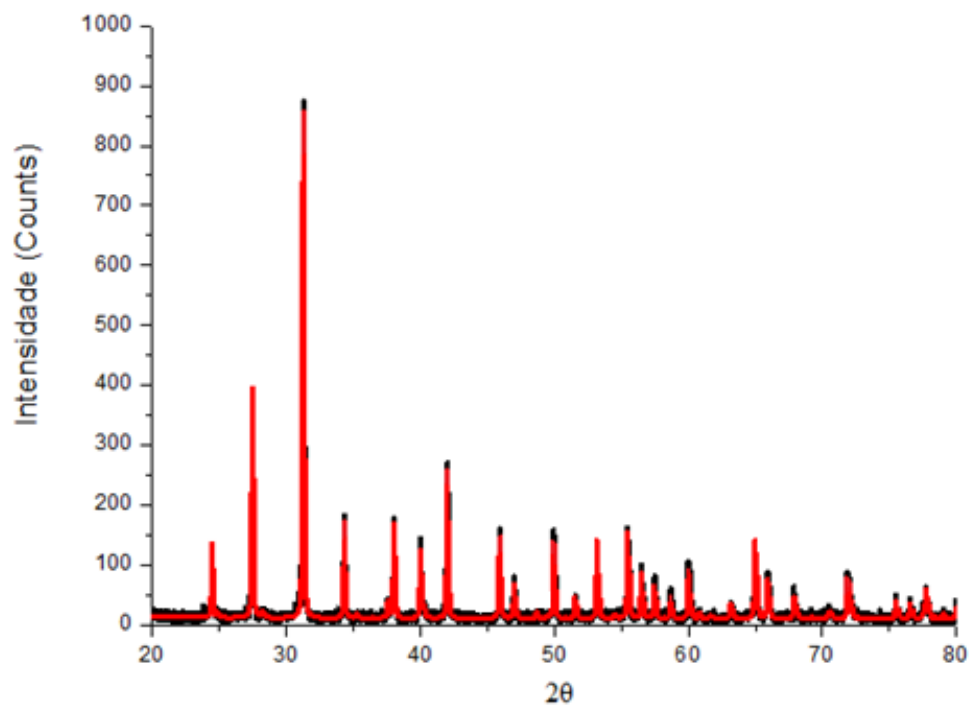
Tabela 4. Informações das cartas utilizadas no refinamento do BaRuO₃ sintetizado com método EDTA-Citrato.

Estrutura	Sistema cristalino	Grupo espacial	Código ICSD	Referência
BaRuO ₃	Romboédrico	R -3 m H	10253	DONOHUE et al., (1965)

Fonte: produzido pelo autor.

O ajuste dos picos do difratograma foi realizado com o perfil da função Pseudo - Voigt modificada, contendo as contribuições Lorentziana e Gaussiana. Na figura 11 é exposto o gráfico obtido após a realização do método de Rietveld para amostra de BaRuO₃.

Figura 11. Refinamento da amostra de BaRuO₃ sintetizada pelo método EDTA-Citrato.



Fonte: produzido pelo autor.

Com o refinamento da amostra de rutenato de bário sintetizada através da metodologia de EDTA-Citrato foi obtido os parâmetros de rede mensurados tendo seus valores de sendo $a=b= 5,7489 \text{ \AA}$ e $c= 21,6055 \text{ \AA}$, $\alpha= \beta=90^\circ$ e $\gamma= 120^\circ$ e determinação do tamanho médio do cristalito de 302 nm apresentado na tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros do refinamento da amostra de rutenato de bário sintetizada através da metodologia de EDTA-Citrato.

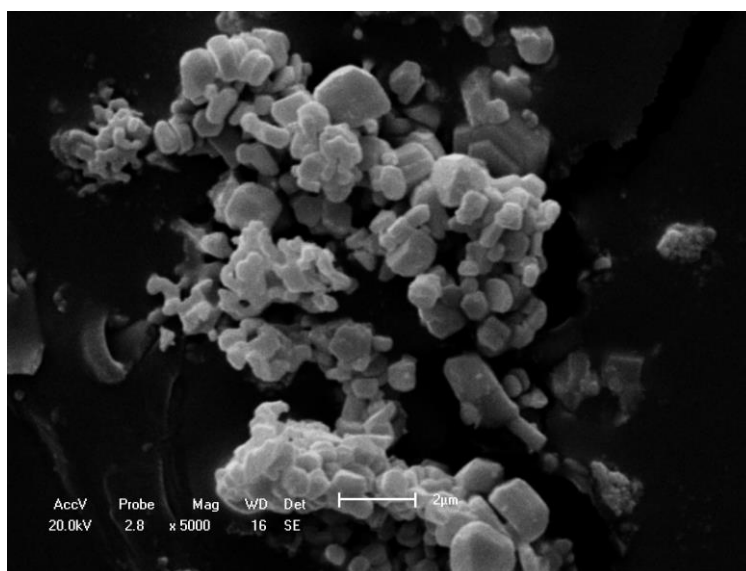
Tamanho de cristalito (nm)	Microdeformação	Parâmetro residual
301,934		1,37
Rw (%) = 20.0780	Rb (%) = 15.1958	Rexp (%) = 15.6181

Fonte: produzido pelo autor.

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

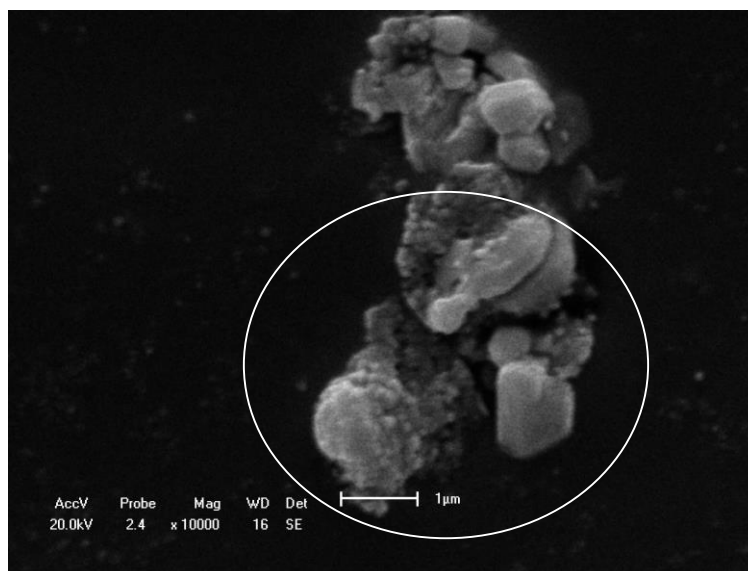
As micrografias obtidas pelo MEV do BaRuO₃ sintetizado pelo método EDTA-Citrato calcinado a 950°C por 10 horas são apresentada nas Figuras 12, 13, 14 e 15.

Figura 12. MEV com 5000X para o BaRuO₃ obtida através do método EDTA-Citrato a 950°C por 10 horas.



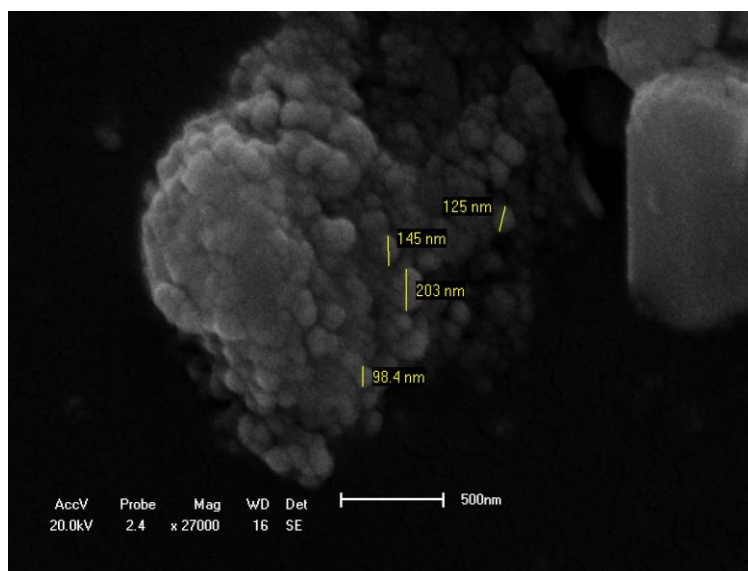
Fonte: produzido pelo autor.

Figura 13. MEV com 1000X para o BaRuO₃ obtida através do método EDTA-Citrato a 950°C por 10 horas.



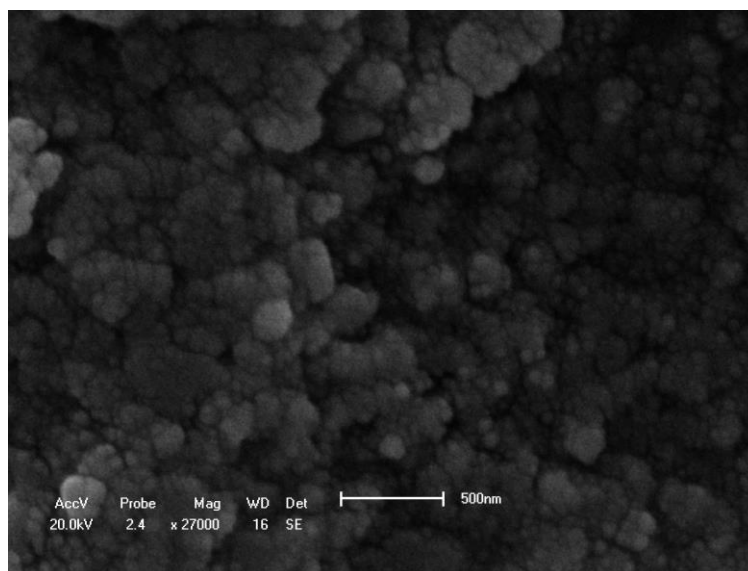
Fonte: produzido pelo autor.

Figura 14. MEV com 27000X para o BaRuO₃ obtida através do método EDTA-Citrato a 950°C por 10 horas.



Fonte: produzido pelo autor.

Figura 15. MEV com 27000X para o BaRuO₃ obtida através do método EDTA-Citrato a 950°C por 10 horas.



Fonte: produzido pelo autor.

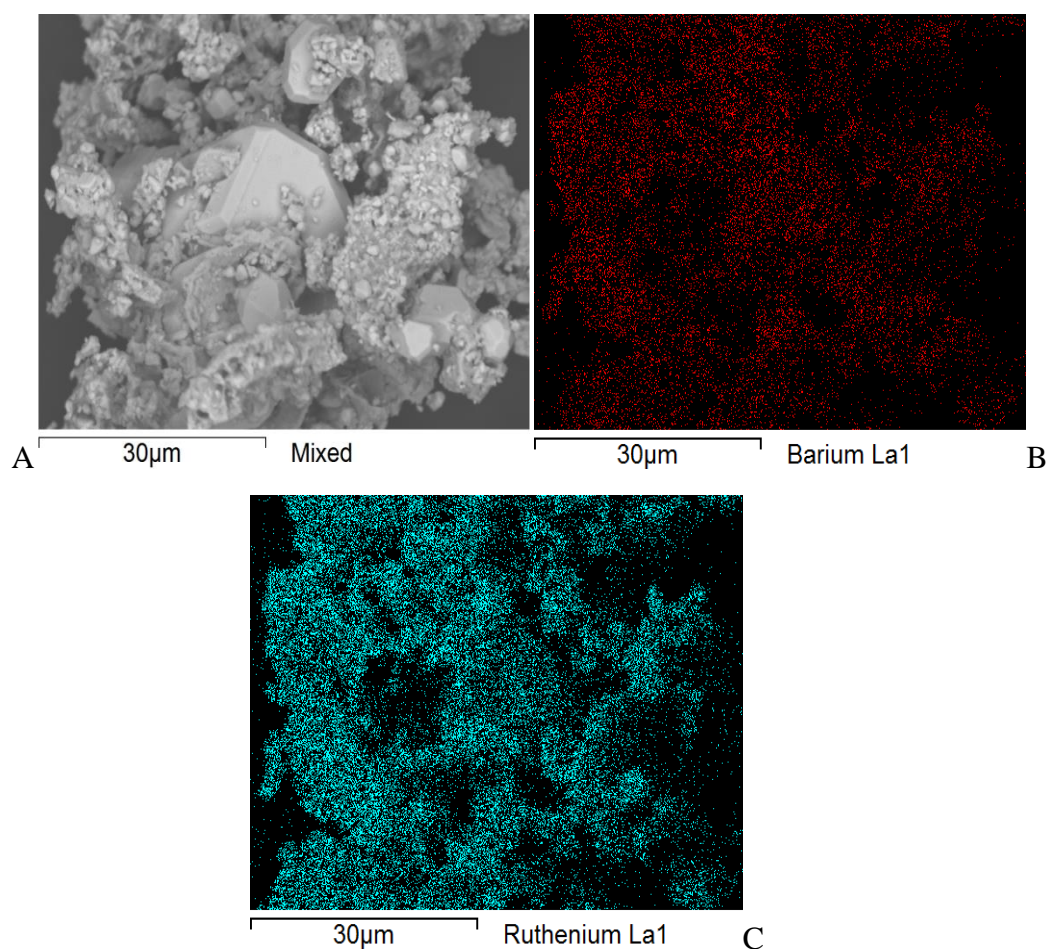
Com as micrografias foi possível observar que o BaRuO₃ após a calcinação de 10h a 950°C, o pó obtido apresenta cristais aglomerados com morfologia heterogênea com diferentes distribuições de tamanho.

Devido a limitação de aumento e resolução do MEV, a conclusão que pode ser feita é a tendências de aglomerados esféricos de BaRuO₃ com menor distribuição de tamanho, mas que também há presença de cristais maiores irregulares.

A morfologia encontrada se assemelha a outras desenvolvidas pela mesma rota química como Patra et al. (2011), mas é bem diferente das placas hexagonais desenvolvidas por ATTA et al (2012) que trabalho com rutenato de bário.

No EDS realizado na forma de mapeamento, como apresentado na figura 16, contém a microanálise por MEV-EDS.

Figura 16 - Mapeamento de elemento por EDS para o BaRuO_3 obtida através do método EDTA-Citrato a 950°C por 10 horas. (A) imagem da amostra, (B) Mapeamento do bário e (C) mapeamento de rutênio.



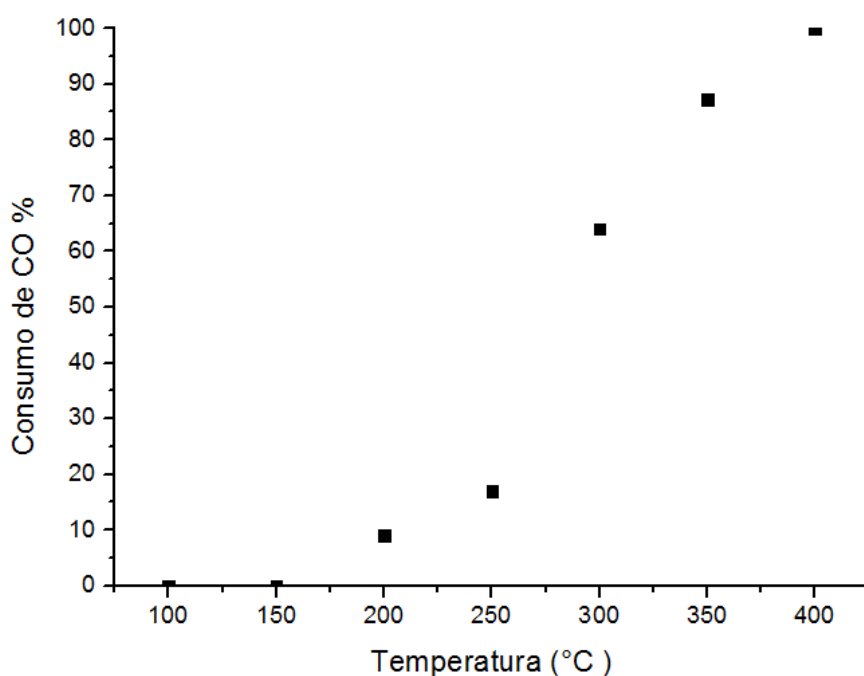
Fonte: produzido pelo autor.

O mapeamento da amostra representa uma boa dispersão do rutênio na matriz de óxido. Tanto o bário como o rutênio estão presentes em toda área analisada. A razão entre a quantidade de rutênio/ bário no cristal maior foi de próxima é 1 que é a estequiometria teórica.

4.1.4. Avaliação preliminar de atividade catalítica

Com a intenção de fazer uma avaliação preliminar do potencial catalítico do rutenato de bário na reação de oxidação do monóxido de carbono, foi feito ensaio em atmosfera diluída de CO. A conversão da reação é apresentada na figura 17.

Figura 17. Teste catalítico de oxidação de CO.



Fonte: produzido pelo autor.

O rutenato de bário como catalisador não apresentou atividade catalítica entre as temperaturas de 100°C e 150°C. Mas a partir de 200°C houve um aumento progressivo no consumo de monóxido de carbono, atingindo conversão total a 400 °C

A análise quantitativa obtida pela cromatografia gasosa fornece a informação que mesmo em presença de catalisador, não houve atividade catalítica a baixas

temperaturas. Isso pode estar relacionado a baixa área específica normalmente encontrada nas perovskitas. Porém, no ensaio realizado a 200°C obtive 15% de consumo de CO, o que demonstra que houve início da influência do catalizador na reação. Quando a temperatura abordada foi 400°C a conversão de 100%. Em outras palavras, quanto maior o incremento da temperatura, maior a conversão.

4.2 Coprecipitação

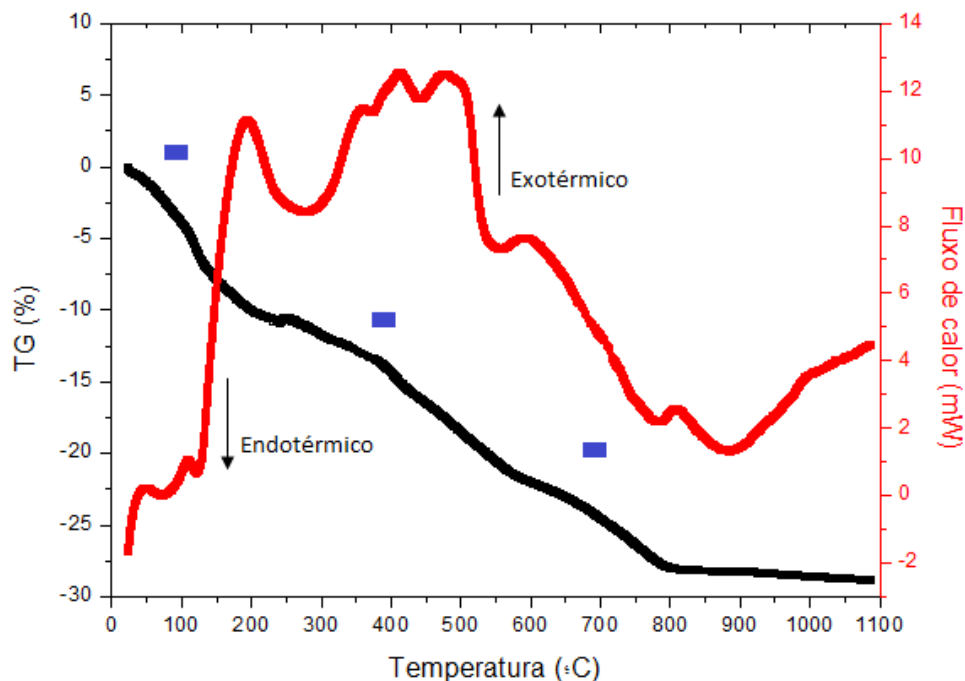
No início dos experimentos para produção BaRuO_3 via coprecipitação em meio oxalato, foi observado que, quando se tratava de pH inferior a 10, uma parte do rutênio ficava em solução, ou seja, nem todo rutênio precipitava. A vista disso, todas as sínteses de BaRuO_3 via coprecipitação em meio oxalato deram-se em pH igual a 10, semelhante ao estudo desenvolvido no item 4.1.

4.2.1. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica do precursor sintetizado pela metodologia de coprecipitação em meio oxalato foi realizada para determinar a faixa de temperatura de decomposição da matéria orgânica e formação do óxido misto com estrutura do tipo perovskita.

A figura 18 apresenta a curva de composição do precursor de BaRuO_3 obtido pelo método coprecipitação em meio oxalato a taxa de aquecimento $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar na faixa de temperatura de 25°C - 1100°C .

Figura 18. Curva de TG-DTG para o precursor de BaRuO₃ obtido pelo método coprecipitação em meio oxalato.



Fonte: produzido pelo autor.

Analisando os dados contidos na TG-DSC da Figura 15, a decomposição do precursor dá-se em três etapas, onde pode-se fazer analogia aos trabalhos de SANTOS (2010) e OLIVEIRA et al (2007). Em primeiro, ocorre a eliminação da água presente na amostra, evento endotérmico, na faixa de temperatura de 25°C-200°C com perda de massa de 10%. Em seguida, houve a decomposição dos oxalatos e formação do BaCO₃ e RuO₂ entre as temperatura 200°C-570°C sendo uma sequência de eventos exotérmicos que resultaram em 11% de perda de massa. Por fim, na faixa de 570°C -900°C houve a eliminação do CO₂ e formação BaRuO₃, reação exotérmica com diminuição de massa de 8%.

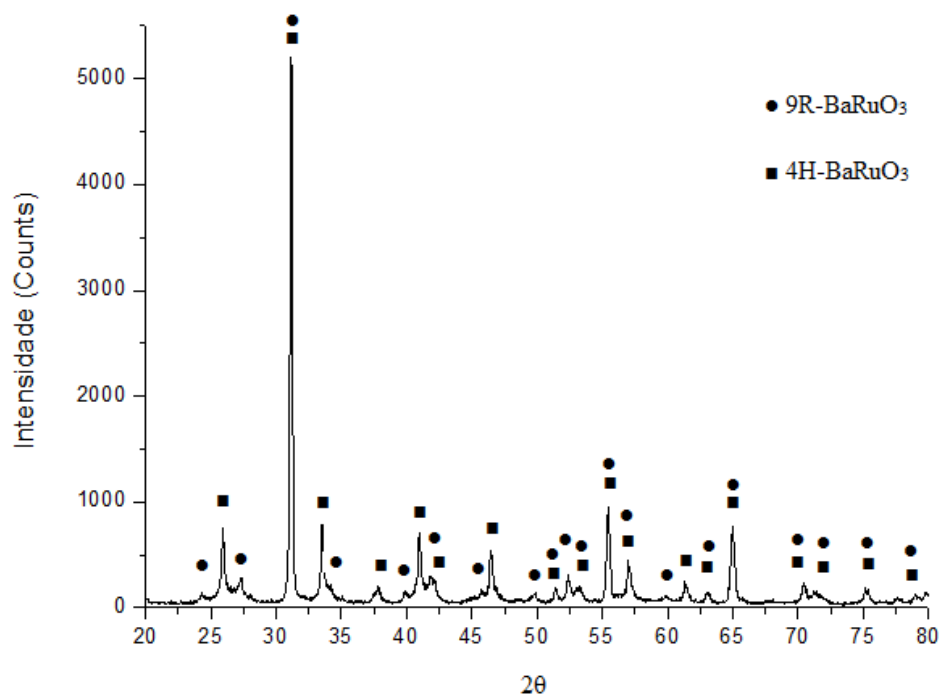
A perda de massa total foi de aproximadamente 30%, menos da metade da eliminada na síntese através da metodologia EDTA-Citrato que foi 75%. Isso deve-se

aos reagentes da metodologia de coprecipitação serem compostos orgânicos com massa molar inferiores que o EDTA.

4.2.2. Difração de Raios – X (DRX)

A figura 19 apresenta o difratograma de Raio-X do pó sintetizado pela metodologia coprecipitação em meio oxalato a temperatura de 80°C, com calcinação a 950°C durante 15 horas com taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹.

Figura 19. Difratograma do BaRuO₃ sintetizado pelo coprecipitação a 80°C calcinado a 950°C durante 15 horas.



Fonte: produzido pelo autor.

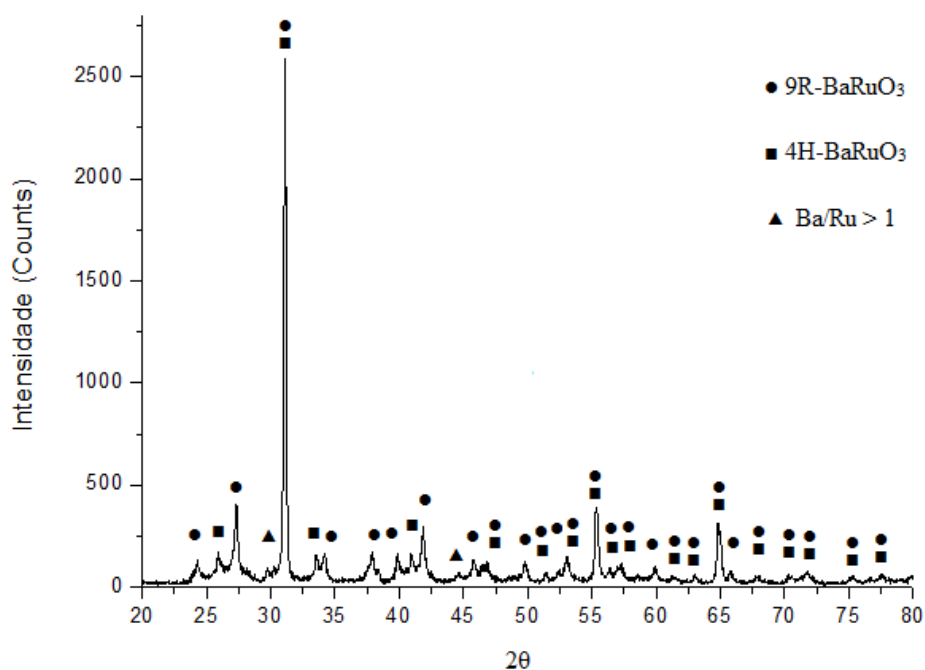
Analisando o espectro de difração do ensaio realizado a 80°C, é constatado que houve a formação de dois polimorfos do BaRuO₃, sendo o 4H-BaRuO₃ cujo código de referência JCPDS é 088-0355, e outro 9R-BaRuO₃ com o código de referência no JCPDS é 045-0529. Na literatura é reportando por HONG e SLEIGHT (1997) a obtenção de ambas as fases, 9R-BaRuO₃ e 4H-BaRuO₃, juntas obtidas.

A fase 9R-BaRuO₃, já descrita no item 3.1.2, foi a mesma encontrada quando utilizada a metodologia EDTA-Citrato. Essa fase é a mais estável do rutenato de bário a pressão ambiente, que também foi obtida quando utilizado o método de reação do estado sólido (Donohue et al., 1965; Zhao et al., 2007; Jim et al. 2008)

Levando em consideração a intensidades dos planos de difração, dos planos que essas fases possuem de diferentes, a estrutura 4H-BaRuO₃ apresenta maior intensidade quando comparada a estrutura 9R-BaRuO₃, para os ângulos de valor menor que 30°, dando indícios para maior concentração dessa fase.

Na figura 20 é apresentada a difração do pó sintetizado pela mesma metodologia, sendo a temperatura síntese igual 30°C, com calcinação a 950°C durante 15 horas com taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹.

Figura 20. Difratoograma do BaRuO₃ sintetizado pelo coprecipitação a 30°C calcinado a 950°C durante 15 horas.



Fonte: produzido pelo autor.

O difratograma da amostra realizada a temperatura 30°C apresenta duas grandes diferenças quando comparado ao sintetizado a 80°C. Em primeiro lugar, foi observada a coexistência de uma terceira fase, com relação estequiométrica diferente de 1 para o bário e rutênio.

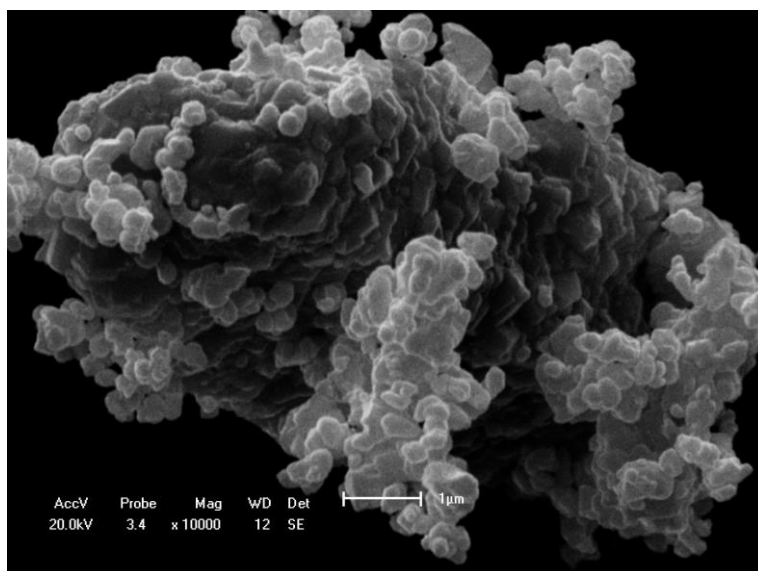
Quando a síntese foi realizada com temperatura inferior a 50°C, independente do tratamento térmico adotado posterior, houve formação de fases indesejáveis, diferente do BaRuO₃, com relação estequiométrica de bário-rutênio distinta de 1:1, indicando que uma pequena parte do precursor gerou um composto com a razão Ba/Ru > 1, com picos que se assemelham ao reportado Dussarrat, et al (1996).

Analizando o perfil do difratograma, a fase 9R-BaRuO₃ apresenta maior intensidade comparando com a outra amostra, fato esse devido aos tratamentos térmicos realizados.

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

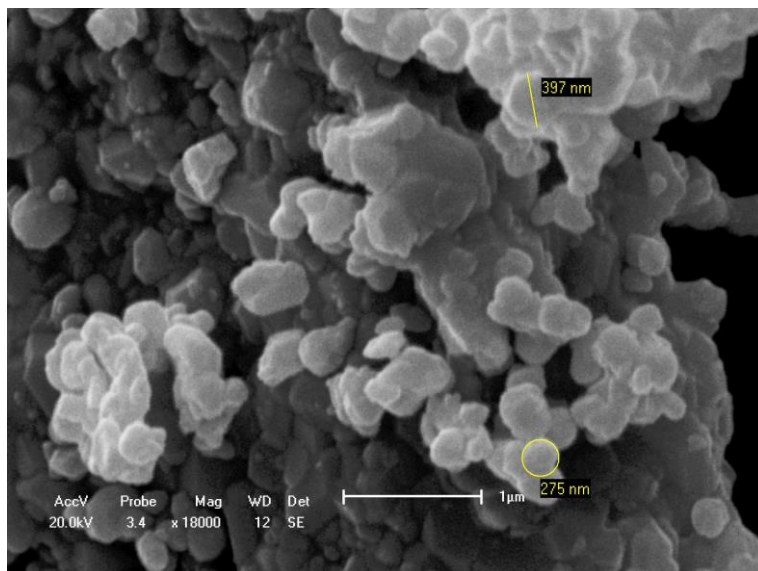
As micrografias obtidas pelo MEV do BaRuO₃ sintetizado pela metodologia coprecipitação em meio oxalato a temperatura de 80°C, com calcinação a 950°C durante 15 horas foram obtidas com o aumento de 10000x e 18000x. As micrografias da amostra com temperatura síntese igual 30°C, com calcinação a 950°C durante 15 horas foram realizadas com aumento de 6000x e 15000x.

Figura 21. MEV com 10000X do BaRuO₃ sintetizado pelo coprecipitação a 80°C calcinado a 950°C durante 15 horas.



Fonte: produzido pelo autor.

Figura 22. MEV com 18000X do BaRuO₃ sintetizado pelo coprecipitação a 80°C calcinado a 950°C durante 15 horas.

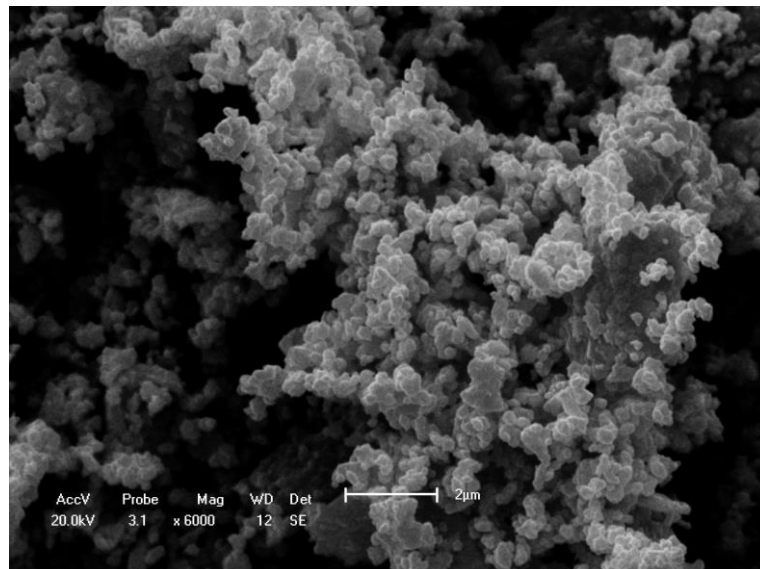


Fonte: produzido pelo autor.

As micrografias obtidas do pó calcinado sintetizado pela metodologia coprecipitação em meio oxalato mostram a presença de cristais com distribuição homogênea de tamanho, constituídos de aglomerados homogêneos, o que resultou em um pó fino sem presença de cristais grandes, como o que desempenhado pela metodologia EDTA-Citrato.

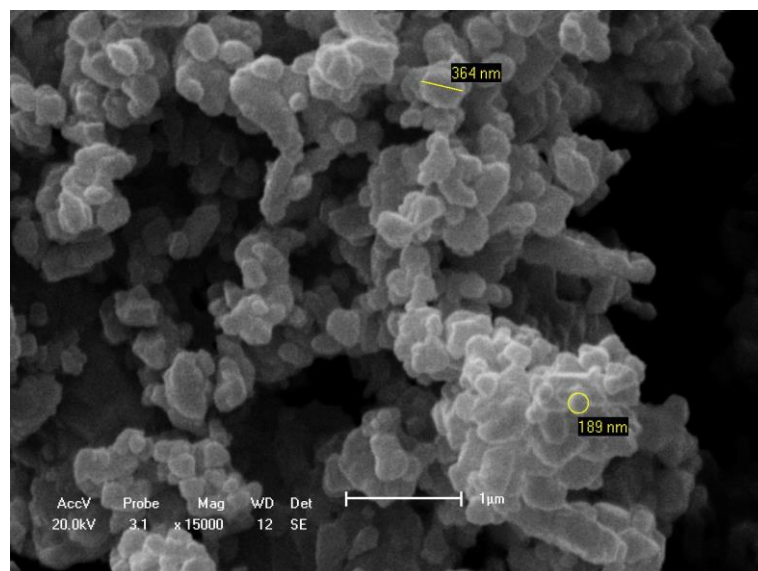
As figuras 23 e 24 são referentes a síntese de temperatura igual 30°C.

Figura 23. MEV com 6000X do BaRuO₃ sintetizado pelo coprecipitação a 30°C calcinado a 950°C durante 15 horas.



Fonte: produzido pelo autor.

Figura 24. MEV com 15000X do BaRuO₃ sintetizado pelo coprecipitação a 30°C calcinado a 950°C durante 15 horas.



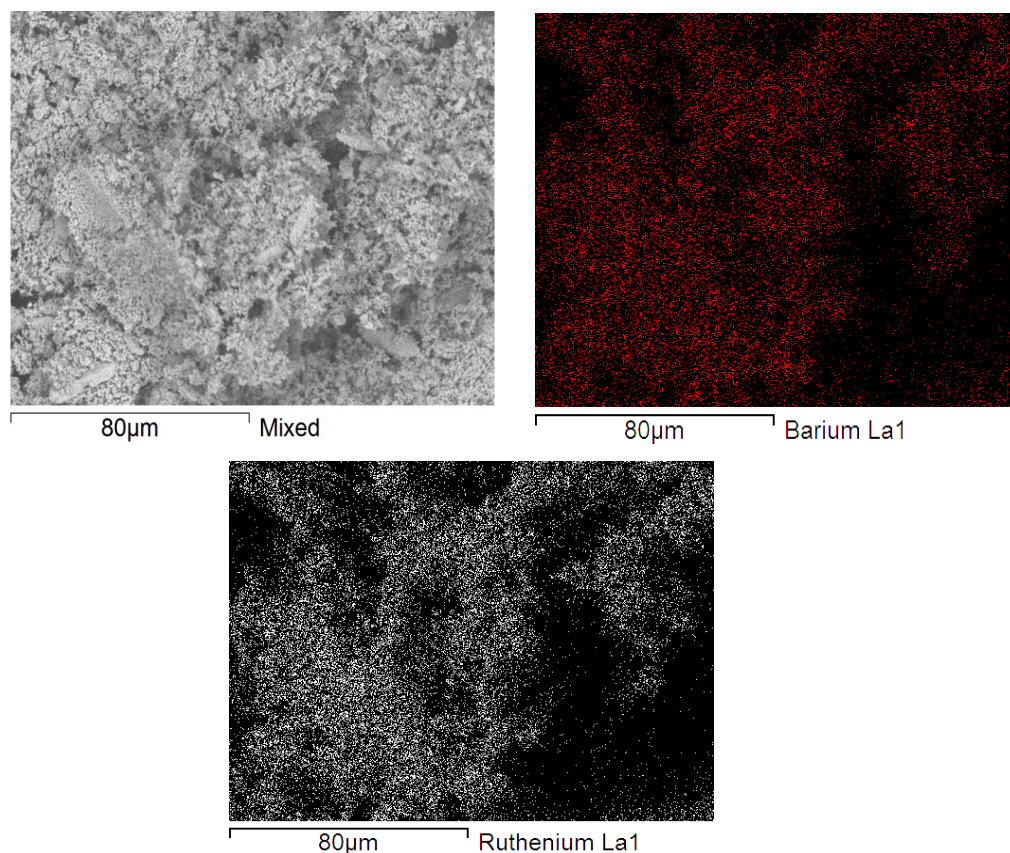
Fonte: produzido pelo autor.

Embora haja grande diferença entre os difratogramas das amostras de coprecipitação, na morfologia não houve diferença perceptível na forma ou tamanho dos cristais com diferentes temperaturas de síntese.

Essa homogeneidade pode ser devido ao fato dos polimorfos do rutenato de bário diferirem exclusivamente ao parâmetro de rede c , ou seja, tendo apenas uma dimensão maior que a outra fase.

Foi realizada microanálise química na forma de mapeamento, como apresentado na figura 25, contém a microanálise por MEV-EDS. O pó sintetizado apresentou boa distribuição tanto do bário como do rutênio com relação próxima a estequiométrica.

Figura 25 - Mapeamento de elemento por EDS para o BaRuO₃ obtida através do método coprecipitação síntese a 30°C.



Fonte: produzido pelo autor.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Com os métodos de síntese utilizados, complexação combinada EDTA-Citrato e coprecipitação em meio oxalato, partindo de reagentes comerciais, foi possível obter a fase BaRuO₃.

O estudo termogravimétrico dos precursores cerâmicos demonstrou que o pó sintetizado conforme a metodologia de coprecipitação apresenta menor perda de massa, quando comparado ao EDTA-Citrato, sendo a estabilidade térmica alcançada após atingir a 900°C.

A temperatura e o tempo de calcinação utilizados, em ambos os métodos, foram menores que os utilizados na sintetização do rutenato de bário em reação do estado sólido, encontrados na literatura.

Os parâmetros da calcinação foram importantes para obtenção do BaRuO₃. Pela metodologia EDTA-Citrato foi possível reduzir quantidade de RuO₂ com aumento de 5 horas para 10 horas de calcinação. Entretanto, a temperatura de síntese teve forte influência na composição final do pó pela metodologia de coprecipitação.

A fase 9R-BaRuO₃ foi a produzida com atualização do EDTA-Citrato, que corresponde a fase mais estável a pressão ambiente. O óxido de rutenato de bário cristalizou-se em duas fases polimórficas quando sintetizado pela coprecipitação, fases que diferem no parâmetro de rede c.

No que concerne ao aspecto morfológico dos pós sintetizados, ambos apresentaram forte estado de aglomeração de cristais. Com a metodologia EDTA-Citrato os cristais possuíam formatos heterogêneos com diferença de tamanho de distribuição, constituindo um material aglomerado. O método de coprecipitação

conseguiu produzir cristais mais homogêneos em distribuição de tamanho e morfologia, além de não haver mudança considerável na morfologia com a mudança do tratamento térmico.

Os pós calcinados alcançaram estequiometria próxima a teórica, o que evidenciou que a baixa perda de material.

REFERÊNCIAS

ARAB, M.; BEZERRA-LOPES, F. W.; LOPES-MORIYAMA, A. L.; SOUZA, C. P. de; GAVARRI, J. R. Electrical properties and catalytic reactivity of polycrystalline BaCeO₃/BaRuO₃ composite system under methane gas flow. Resumo. **E-MRS SPRING MEETING**. Strasbourg-França, 2012.

ATTA, N. F.; GALAL, A.; ALI, S. M. The Catalytic Activity of Ruthenates ARuO₃ (A= Ca, Sr or Ba) for the Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Medium. **J. Electrochem. Sci.**, v. 7, p. 725-746, 2012.

BERLICH, A.; STRAUSS, H.; LANGHEINRICH, C.; CHASSÉ, A.; MORGNER, H. Surface termination of BaTiO₃ (001) single crystals: A combined electron spectroscopic and theoretical study. **Surface Science**. v. 605, p. 158-165, 2011.

BOMAN, C.E. Refinement of the crystal structure of ruthenium dioxide. **Acta Chemica Scandinavica**. 1-27, p. 1973-42, 1988.

CAVA, R. J. Schizophrenic electrons in ruthenium-based oxides. **Dalton Transactions** .2979–2987. 2004.

CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction**, 2a ed., addision Wealey pub. company, U.S.A, 1978.

DOGGALI, P.; GRASSET, F.; CADOR, O.; RAYALU, S.; TERAOKA, Y.; LABHSETWAR, N. Studies on catalytic and structural properties of BaRuO₃ type perovskite material for diesel soot oxidation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2 (1), p. 340-343, 2014.

DOKOHUE, P. C.; KATZ, L.; WARD, R. The Crystal Structure of Barium Ruthenium Oxide and Related Compounds. **Inorganic Chemistry**, v. 4, p. 306-310, 1965.

DONOHUE, P.C.; MCCANN, E.L. Novel perovskites M^{II}Ln^{III}RuVO₆ as emission control catalysts. **Materials Research Bulletin**, v. 12, 5, p. 519-524, 1977.

GOLDWASSER, M.R.; RIVAS, M.E.; PIETRI, E.; PÉREZ-ZURITA, M.J.; CUBEIRO, M.L.; GINGEMBRE, L.; LECLERCQ, L.; LECLERCQ, G. Perovskites as catalysts precursors: CO₂ reforming of CH₄ on Ln_{1-x}CaxRu_{0.8}Ni_{0.2}O₃ (Ln = La, Sm, Nd). **Applied Catalysis A: General**, v. 255, p. 45–57, 2003.

GOLDWASSER, M.R.; RIVAS, M.E.; PIETRI, E.; PEREZ-ZURITA, M.J.; CUBEIRO, M.L.; GRIVOBAL-CONSTANT, A., LECLERCQ, G. Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization. **Journal of Molecular Catalysis**; v. 228; p. 325-331, 2005.

HAILE, S.M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v. 51, 19, p. 5981-6000, 2003.

Hasan, M.; Park, H.; Lee, J-m; Hwang, H. Improved thermal stability of ruthenium oxide metal gate electrode on hafnium oxide gate dielectric. **Applied Physics Letters**, v. 9, p. 033512, 2007.

HONG, S-T. ; SLEIGHT, A. W. Crystal Structure of 4H BaRuO₃ : High Pressure Phase Prepared at Ambient Pressure. **JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY**, v.128, p. 251-255, 1997.

JIANG, S.P. Nanoscale and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells by infiltration: Advances and challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37 ,1, p. 449-470, 2012.

JIN, C.-Q.; ZHOU, J.-S. .; GOODENOUGH, J. B. .; LIU, Q. Q. .; ZHAO, J. G. .; YANG, L. X.; YU, Y. .; YU, R. C. .; KATSURA, T. .; SHATSKIY, A. .; ITO, E. High-pressure synthesis of the cubic perovskite BaRuO₃ and evolution of ferromagnetism in ARuO₃ (A = Ca, Sr, Ba) ruthenates. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 105, p. 7115-7119. 2008.

KHARTON, V.V.; MARQUES, F.M.B.; ATKINSON, A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review. **Solid State Ionics**, v. 174 (1-4), p. 135-149, 2004.

KREUER, K.D. Proton-Conducting Oxides. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, p. 333-359, 2003.

LABHSETWAR, N. K.; WATANABE, A.; MITSUHASHI, T. New improved syntheses of LaRuO₃ perovskites and their applications in environmental catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 40, p. 21–30, 2003.

LALANA, J. N.; DAVID A. CLEARY, EVERETT E. CARPENTER, NANCY F. DEAN. **Inorganic Materials Synthesis and Fabrication**. Wiley. 2008

LOBATO, M. F. Caracterização morfológica e microestrutural da perovskita BaCe_xPr_(1-x)O₃ sintetizada a partir do método de complexação combinada EDTA/Citrato. 78f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal. 2011.

LOPES, F. W. B.; ARAB, M.; MACEDO, H. P.; SOUZA, C. P.; SOUZA, J. F.; GAVARRI, J. R. High temperature conduction and methane conversion capability of BaCeO₃ perovskite. **Powder Technology**. 2012.

MARIÑO, F., DESCORME, C. e DUPREZ, D., Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, p. 175-183, 2005.

MOHARIL, S. V.; NAGRARE, B. S. SHAIKH, S. P.S. Nanostructured MIEC Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.6}Fe_{0.4}O₃Ld (BSCF5564) cathode for IT-SOFC by nitric acid aided EDTA-citric acid complexing process (NECC). **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 5208-5215, 2012.

MELCHIORI, T.; DI FELICE, L.; MOTA, N.; NAVARRO, R.M.; FIERRO, J.L.G.; VAN SINT ANNALAND, M.; GALLUCCI, F. Methane partial oxidation over a LaCr_{0.85}Ru_{0.15}O₃ catalyst: Characterization, activity tests and kinetic modeling. **Applied Catalysis A: General**, v. 486, p. 239-249, 2014.

MORIYAMA, A. L. L. Síntese e caracterização de tungstatos de cério e estrôncio para fins catalíticos. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal. 2011.

OGAWA, T. ; SATO. New ternary barium ruthenates: 10H-type BaRuO_3 and $\text{Ba}_2\text{Ru}_7\text{O}_{18}$. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 383, p. 313–318, 2004.

OLIVEIRA, A. P.A.; HAFSAOUI, J; HOCHEPIED, J-F.; BERGER, MARIE-H'EL'ENE ; THOREL, ALAIN. Synthesis of BaCeO_3 and $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ from mixed oxalate precursors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27 p. 3597–3600, 2007.

PASSOS, R. H. D. Síntese e caracterização de pós $\text{Ba}_{(x)}\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ através do método de coprecipitação via oxalato 67f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal. 2012.

PRATA, H.; ROUT, S. K.; PRATILHAR, S. K.; BHATTACHARYA, S. Effect os process parameters on combined EDTA-Citrate synthesis of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. **Powder Technology**, v. 209, p98-104, 2011.

PECHINI , M. P., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, **United States Patent Office** – 3,330,697, 1967.

RESHETENKO, T. V.; BETHUNE, K.; RUBIO, M. A.; ROCHELEAU, R. Study of low concentration CO poisoning of Pt anode in a proton exchange membrane fuel cell using spatial electrochemical impedance spectroscopy, **Journal of Power Sources**, v. 269, p. 344-362, 2014.

RIETVELD, H. M., Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, **Acta Crystallographica**, v. 22, p. 151, 1967.

RORVIK P. M.; GRANDE T.; EINARSRUD, M.; One-Dimensional Nanostructures of Ferroelectric Perovskite. **Advanced Materials**. v. 23: p. 4007-4034, 2011.

ROYER, S.; LEVASSEUR, B.; ALAMDARI, H.; BARBIER, J. J.; DUPREZ, D.; KALIAGUINE, S. Mechanism of stearic acid oxidation over nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ 64 ($\text{A}' = \text{Sr}, \text{Ce}$; $\text{B} = \text{Co}, \text{Mn}$): The role of oxygen mobility. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 80: p. 51-61, 2008.

SANTOS, A. G. Desenvolvimento de uma rota química alternativa de síntese de $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ para aplicação na reação de oxidação do CO. 160f. Tese (Tese em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal. 2010.

SHAO, Z.; YANG, W.; CONG, Y.; DONG, H.; TONG, J.; XIONG, G. Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ - oxygen membrane. **Journal of Membrane Science**. v. 172, p. 177-188, 2000.

SLAGTERN, Å.; OLSBYE, U. Partial oxidation of methane to synthesis gas using La-M-O catalysts, **Applied Catalysis A: General**, v.110 (1), p 99-108, 1994.

SNYTNIKOV, P. V.; POPOVA M. M.; MEN, Y.; REBROV, E.V.; KOLB, G.; HESSEL, V.; SCHOUTEN, J.C; SOBYANIN, V.A., “Preferential CO oxidation over a copper–cerium oxide catalyst in a microchannel reactor” **Applied Catalysis A: General**, v. 350, N° 1, pp. 53-62, (2008).

SRIVASTAVA, A.; SINGH, P.; GUNJIKAR, V.G.; JOSE, C. I. Thermal decomposition of barium citrate, **Thermochimica Acta**, v. 76, (1–2), p. 249-254, 1984.

SUNARSO, J.; LIU, S.; LIN, Y.S.; DINIZ DA COSTA, J.C. High performance BaBiScCo hollow fibre membranes for oxygen transport. **Energy and Environmental Science**, v. 4 (7), p. 2516-2519, 2011.

TAN, X.; LIU, N.; MENG, B.; LIU, S. Morphology control of the perovskite hollow fibre membranes for oxygen separation using different bore fluids. **Journal of Membrane Science**, v. 378, (1-2), p. 308-318, 2011.

TANAKA, H., MISONO, M. Advances in designing perovskite catalysts. **Solid State & Materials Science**; v. 5; p. 381-387, 2001.

TATSUMI ISHIHARA, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, p. 11, 2009.

TERAOKA, Y.; ZHANG, H.-M.; FURUKAWA, S.; YAMAZOI, N. Oxygen permeation through perovskite-type oxides. **Chem. Lett.**, v. 14, p. 1743–1746, 1985.

WARREN, B. E. E B. L. AVERBACH, J. Appl.Phys. 23, 1952.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-RAY LINE BROADENING FROM FILED ALUMINIUM AND WOLFRAM. ACTA metallurgica, vol. I.1953

Winter, M.; Brodd, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? Chem. Rev. 104, 4245–4269. 2004.

WUA, W-C; HUANGA, J-T ; CHIBAB, A. Synthesis and properties of samaria-doped ceria electrolyte for IT-SOFCs by EDTA-citrate complexing method. Journal of Power Sources 195, p 5868–5874, 2010

YAN, N; FU, X-Z; CHUANG, K. T.; LUO, J-L. Insights into CO poisoning in high performance proton-conducting solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, v. 254 , 48-54, 2014.

ZHANG, I.; SHEN, J.; YU, J.; ZHAO, H.; XIU, Z.; YAN, C.; LI, C.; DONG, J.; MA, Y.; Normal sintering and electric properties of (K,Na,Li)(Nb,Sb)O₃ lead-free piezoelectric ceramics. **Journal Electroceramics**. v. 26, p105-111, 2011.

ZHAO, J. G. ; YANG, L. X.; YU, YONG.; LI, F. Y. ; R. C. YU, R. C.; Fang, Z.; C. JIN. G. Q. Structural and physical properties of the 6H BaRuO₃ polymorph synthesized under high pressure. **Journal of Solid State Chemistry**. 180. 2816–2823. 2007.

ZHU, J. ; LI, H; ZHONG, L.; XIAO, P. ; XU, X.; YANG, X.; ZHAO, Z. ; LI, J. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. **ACS Catal.** v. 4 (9), p 2917–2940, 2014.